

電気化学的手法による機能性ナノ構造複合材料の形成に関する研究

著者	林 禎彰
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	11301甲第16978号
URL	http://hdl.handle.net/10097/64352

博士学位論文

電気化学的手法による
機能性ナノ構造複合材料の形成に関する研究

東北大学大学院 工学研究科 電気エネルギーシステム専攻

林 禎彰

Electrochemical Fabrication of Functional Nanostructured Composite Materials

ABSTRACT: In order to solve various problems facing humanity, such as those related to energy and environment, further developments in technology are needed. Improvement in materials plays a key role in solving these problems. However, improvements in conventional materials have reached the limits. For overcoming the limits, nanocomposite materials have been considered. Nanocomposite materials are materials formed by mixing two or more dissimilar materials at the nanoscale. It is possible to design and create novel materials that exhibit dramatically improved mechanical properties compared to monolithic materials. Moreover, nanocomposite materials can also exhibit new functionalities can also be exhibited, such as magnetic, electronic, or optical functionalities. Owing to their significant potential, nanocomposite materials have been investigated widely. In the case of such materials, precise control over their composite structure at the nanoscale is essential for obtaining materials with desired properties. However, because the fabrication techniques required to achieve precise control over their composite structure have not yet been established, most conventional nanocomposite materials have a random composite structure consisting of dispersed phases embedded irregularly within a matrix phase. Hence, fabrication techniques that allow for precise control are needed for the further development of nanocomposite materials. This study considered an approach based on the self-assembly of nanoparticles as one such technique for fabricating nanocomposite materials. Nanoparticle-assembled films with an ordered three-dimensional (3D) structure have been formed by the chemical self-assembly of monodispersed nanoparticles. In the case of nanocomposite materials containing ordered assembled films as the template, it is expected that the ordered structures that are reflective of that of the assembled nanoparticle films. This is to say, the structure is an ordered composite structure that allows for precise 3D control over the arrangement of the dispersed phases in the matrix phase.

In this study, in order to realize nanocomposite materials that allow for precise 3D control over their structure, a new fabrication method for nanocomposite materials using the assembly of nanoparticles was proposed and demonstrated. Furthermore, the magnetic functionality of the nanocomposite materials fabricated using magnetic nanoparticles by this method was investigated. The contents of each chapter in this paper are as follows:

Chapter 1 is the introduction. The motivation and purpose of the study are introduced.

Chapter 2 proposes an electrochemical combination method consisting of electrophoretic deposition (EPD) and electroplating as the new method for fabricating nanocomposite materials. The EPD process is a technique for forming particulate films from colloidal suspensions of oxide particles, while electroplating is a technique for forming metallic films from solutions of metallic salts. The proposed combination method consists of two stages: the deposition of nanoparticles by EPD and the electroplating of metals into the EPD films. This yields nanocomposite films composed of nanoparticles embedded in an electroplated matrix. In addition, nanocomposite films composed of monodispersed SiO₂ nanoparticles (500 nm) and Co were fabricated to demonstrate the proposed method. Through cross-sectional observations of the fabricated nanocomposite films, it was confirmed that Co was electroplated into the vacant spaces between the SiO₂ nanoparticles in the EPD films. Furthermore, a composite structure reflecting that of the EPD films was observed in the nanocomposite films. These results indicated the usefulness of the proposed method as a technique for fabricating nanocomposite materials using nanoparticles.

Chapter 3 describes the fabrication of nanocomposite films containing magnetic oxide nanoparticles. In this chapter,

to estimate the magnetic coupling effect between nanoparticles and matrix of the fabricated magnetic nanocomposite materials by the proposed method, nanocomposite films composed of Co-ferrite nanoparticles (10 - 40 nm) and Co were fabricated and the structure and magnetic properties of the nanocomposite films were investigated. Through cross-sectional observations of the fabricated nanocomposite films, the formation of a composite structure that Co-ferrite nanoparticles were enveloped in Co was confirmed. The M-H curve of the nanocomposite films showed magnetically single-phase-like behavior by the fabrication of the fine composite structure of Co-ferrite and Co. According to these results, the presence of magnetostatic coupling between the Co-ferrite and the Co in the nanocomposite films was confirmed.

Chapter 4 describes the fabrication of nanocomposite films containing magnetic metal nanoparticles. In this chapter, in order to extend the applicability of the proposed method to the fabrication of nanocomposite magnet films, two types of nanocomposite films were fabricated and their structures and magnetic properties were investigated. First, nanocomposite films composed of Au nanoparticles and Co were fabricated. It was confirmed that the fabricated films had a composite structure consisting of Au nanoparticles and Co. This result indicated that the proposed method is capable of producing nanocomposite films containing metal nanoparticles by using charged surface modifiers in the EPD process. Next, nanocomposite films composed of Fe-Co nanoparticles and Fe-Pt were fabricated. Through cross-sectional observations of the fabricated nanocomposite films, the formation of a composite structure composed of the Fe-Co nanoparticles (soft magnetic material) and the $L1_0$ Fe-Pt matrix (hard magnetic material) was confirmed. In addition, the M-H curve of the nanocomposite films showed magnetically single-phase -like behavior and the δm plots behavior of the nanocomposite films was similar to the results of reports on nanocomposite magnets. This confirmed the presence of exchange coupling between the Fe-Co nanoparticles and the $L1_0$ Fe-Pt matrix in the nanocomposite films.

Chapter 5 is the conclusions of the study. The experimental results obtained in the study are summarized and the subjects for future studies are suggested.

In conclusion, this paper proposed and demonstrated a new fabrication method for nanocomposite materials using the assembly of nanoparticles. Furthermore, this paper clarified the presence of magnetic interaction between nanoparticles and matrix in the fabricated magnetic nanocomposite materials by the proposed method. Therefore, this proposed method will be useful in fabricating of novel magnetic nanocomposite materials which can't be formed by conventional fabrication techniques.

目次

ABSTRACT	I
目次	III
第1章 序章	1
1-1 はじめに	1
1-2 ナノコンポジット材料	2
1-2-1 ナノコンポジット材料に関する従来の取り組み	2
1-2-2 新規機能性発現への取り組み	7
1-3 研究目的と意義	8
1-4 本論文の構成	12
参考文献	14
第2章 ナノ構造複合材料の新規形成手法の提案	17
2-1 はじめに	17
2-2 ナノ粒子を利用したナノ構造複合材料の 新規形成手法の提案	18
2-2-1 ナノ粒子集積技術	18

2-2-2	電気泳動堆積法と電析法の組み合わせ手法	24
2-3	新規形成手法の実証	27
2-3-1	単分散 SiO_2 ナノ粒子の電気泳動堆積膜	28
2-3-1-1	単分散 SiO_2 ナノ粒子堆積膜の作製	28
2-3-1-2	単分散 SiO_2 ナノ粒子堆積膜の構造	31
2-3-2	単分散 SiO_2 ナノ粒子と Co 電析膜からなる 複合膜の作製と評価	35
2-3-2-1	単分散 SiO_2 ナノ粒子と Co の複合膜の作製	35
2-3-2-2	単分散 SiO_2 ナノ粒子と Co の複合膜の構造評価	37
2-4	まとめ	42
	参考文献	43
第3章	酸化物磁性ナノ粒子を用いた複合磁性膜の形成	46
3-1	はじめに	46
3-2	Co フェライトナノ粒子の電気泳動堆積膜	47
3-2-1	Co フェライトナノ粒子堆積膜の作製	47
3-2-2	Co フェライトナノ粒子堆積膜の構造と磁気特性	52
3-3	フェライトナノ粒子と Co 電析膜からなる 複合磁性膜の作製と評価	55
3-3-1	Co フェライトナノ粒子と Co の複合磁性膜の作製	55

3-3-2 Co フェライトナノ粒子と Co の複合磁性膜の評価	56
3-3-2-1 複合磁性膜の構造	56
3-3-2-2 複合磁性膜の磁気特性	64
3-3-2-3 粒間に働く相互作用に関する考察	71
3-4 まとめ	73
参考文献	76

第 4 章 金属磁性ナノ粒子を用いた複合磁性膜の形成 78

4-1 はじめに	78
4-2 ナノコンポジット磁石	79
4-3 金属ナノ粒子の応用	82
4-3-1 Au ナノ粒子の電気泳動堆積と複合膜磁性膜の作製	82
4-3-2 Au ナノ粒子の電気泳動堆積と複合膜磁性膜の構造	84
4-4 Fe-Co ナノ粒子と L1 ₀ Fe-Pt 電析膜からなる 複合磁性膜の作製と評価	87
4-4-1 Fe-Co ナノ粒子と L1 ₀ Fe-Pt の複合磁性膜の作製	87
4-4-2 Fe-Co ナノ粒子と L1 ₀ Fe-Pt の複合磁性膜の評価	91
4-4-2-1 Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜	91
4-4-2-2 複合磁性膜の構造	96
4-4-2-3 複合磁性膜の磁気特性	103

4-5	複合磁性膜作製プロセスの改善	106
4-5-1	作製プロセスの改善	106
4-5-2	作製した複合磁性膜の評価	108
4-5-2-1	Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜	108
4-5-2-2	複合磁性膜の構造	111
4-5-2-3	複合磁性膜の磁気特性と 磁気相互作用に関する考察	117
4-6	まとめ	122
	参考文献	125
第 5 章	結論	127
5-1	本論文の結論	127
5-2	今後の課題	128
	謝辞	131
	本研究に関する学術論文および学会発表一覧	133

第1章 序章

1-1 はじめに

エネルギー問題、環境問題などの人類が現在直面している問題を解決し、省資源・省エネルギー化、グリーン化を達成したより豊かな社会の実現が求められている。そのような要求を達成するためのキーテクノロジーは材料であり、よりいっそう高性能化した新規材料の開発が必要である。しかしながら、既存の材料では対応できない多岐にわたる高度化が求められることが多く、単一の材料による材料開発には限界が生じている。このような問題を解決する方法の1つとして、ナノコンポジット材料がある[1-3]。ナノコンポジット材料とは、複数の材料をナノスケールで複合化することによるナノ構造特有の物性を活用した材料であり、従来材料の特性が飛躍的に向上されるほか、磁氣的機能性や光学的機能性などの従来材料にない新機能性が付加されるものである。ナノコンポジット材料では、発現する特性・機能性とその複合構造は密接に関係しており、優れた特性・機能性を実現するためには、ナノスケールでの複合構造の制御が重要である。このため、複合構造制御をナノスケールで達成するナノコンポジット材料の形成手法を確立することは極めて重要なものである。

本研究は、ナノ粒子を利用した形成手法により、ナノ複合構造を制御した新規機能性ナノコンポジット材料の開発を目指すものである。本論文では、ナノ粒子を利用したナノ構造複合材料の新規形手法を提案すると共に、磁氣的機能性に着目し、磁性ナノ粒子を用いたナノ構造複合材料の作製に関する検討と、

その複合構造と磁気特性およびその材料に働く磁気相互作用を評価した。

1-2 ナノコンポジット材料

1-2-1 ナノコンポジット材料に関する従来の取り組み

ナノコンポジット材料に関する材料開発は、これまでに多くの取り組みが行われている。ナノコンポジット材料は、大きく金属系・セラミックス系・ポリマー系の3種類に分類され、ここでは従来開発されてきたそれぞれのナノコンポジット材料の例を数例紹介する。

・金属系ナノコンポジット材料

金属系ナノコンポジットとは、金属の構成相である結晶相、アモルファス相、準結晶相がナノスケールで均質に混ざり合ったナノ複相体である。この他にも、金属マトリックス中に金属化合物やセラミックスを含むものも金属系ナノコンポジットに含まれる。このような金属系ナノコンポジット組織を得る方法として、気相からの凝固析出法[4]、液相からの凝固析出法[5-8]、固相の機械合金化[9]、化学溶液からの反応析出法[10]などがあるが、短時間で大量にナノコンポジット材料を作製できる点から液相凝固制御が最も有用であると考えられている。代表的な金属系ナノコンポジット材料として、高比強度 Al 基合金[5,6]や軟磁性 Fe 基合金[7,8]などが挙げられる。

高比強度 Al 基合金には、液体急冷法により作製される Al-Ni-Ce-Fe 合金がある。この合金は、3~5 nm 径の fcc Al 粒子をアモルファス相中に 20~30 vol%で均一に分散した組織を形成し(図 1-1(a))、引張強度がアモルファス単相に比べ約

1.4 倍高い 1560 MPa に達する高強度特性を実現する[5]。

軟磁性 Fe 基合金には、液体急冷法により得たアモルファス相を、熱処理による部分結晶化することで作製される Fe-Cu-Nd-Si-B 合金がある。この合金は、10 nm 程度の α -Fe-Si 粒子が孤立状態で均一分散し、残部がアモルファス相で囲まれた組織が形成され(図 1-1(b))、高い軟磁気特性を実現する[7]。

・セラミックス系ナノコンポジット材料

セラミックス系ナノコンポジットとは、従来セラミックス材料の最少構成単位として考えられてきた個々の単結晶粒子の内部やその結晶粒界部にナノサイズの第 2 相粒子(セラミックスや金属)や構造欠陥を導入したものである。そのナノ組織から、粒内ナノ複合型、粒界ナノ複合型、粒内 / 粒界ナノ複合型、ナノ / ナノ複合型に分類できる(図 1-2)[11]。セラミックス系ナノコンポジットは、母相およびナノサイズ分散相それぞれの原料粉末を混合して焼結する粉末冶金的プロセスで作製可能であるため、ホットプレス法や常圧焼結法などにより作製された多くのナノコンポジット材料が報告されている[12-16]。代表的なものとして Al_2O_3 / SiC 系ナノコンポジット[12]や Si_3N_4 / SiC 系ナノコンポジット[15, 16]が挙げられる。

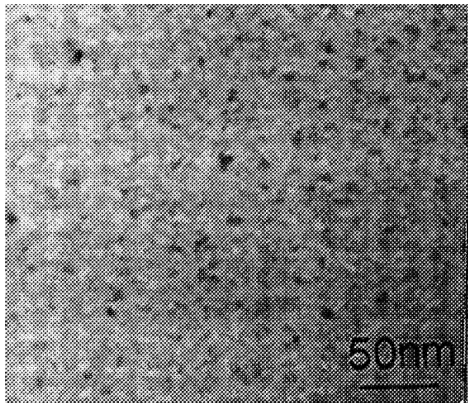
Al_2O_3 / SiC 系ナノコンポジットは、ホットプレス法により作製され、粒径が 0.1~0.2 μm の Al_2O_3 結晶内にナノサイズの SiC が分散した組織が形成される(図 1-1(c))。SiC 粒を 5 vol% 程度分散させたナノコンポジットでは、破壊強度が Al_2O_3 比べ約 3 倍高い約 1000MPa へ大きく向上する[12]。また、1200~1300 $^{\circ}\text{C}$ で短時間焼鈍することにより破壊強度が 1500 MPa 以上へさらに向上され、マトリックス Al_2O_3 の粒径が 20 μm と大きく成長しても強度が低下しない通常と異なっ

た粒径依存性を示す。これは、焼鈍後の Al_2O_3 の粒内に形成したナノ分散した SiC 粒子周囲に転位が集積して生成した亜粒界によるものと考えられている[11]。

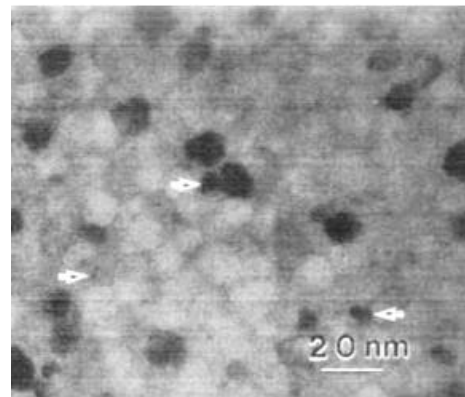
Si_3N_4 / SiC 系ナノコンポジットは、 $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NH-NH}_3\text{-N}_2]$ 系の化学気相反応 (CVD)法で合成したアモルファス Si-C-N 複合プレーカー粉末を熱処理した粉末を出発粉末とし、焼結剤として Al_2O_3 と Y_2O_3 などを添加し、ホットプレス法を用いて液相焼結することによって作製される。このナノ複合体は、ミクロンレベルの Si_3N_4 結晶粒中に約 20 nm のナノ SiC 粒子が均一に分散した組織を形成し(図 1-1(d))、破壊強度、破壊靱性や耐クリープ性が改善される[15]。

・ポリマー系ナノコンポジット材料

ポリマー系ナノコンポジットとは、1~100 nm程度のナノ次元の微粒子がポリマーマトリックス中に分散した複合体である。複合系の分散相としては低分子、ポリマー、フィラー（無機物や金属など）があり、分散層の大きさによりさらに細分類される(表1-1)[17]。この分類は明確に定まったものではなく、ポリマー/ポリマー系のモレキュラーコンポジットおよびポリマー/フィラー系のポリマー/超微粒子フィラー系ナノコンポジットがポリマー系ナノコンポジットであると考えられている。現状では、ポリマー系ナノコンポジットの多くは、ポリマー/超微粒子フィラー系である[18, 19]。その代表的なもの1つとして、ナイロン6/ モンモリロナイト系ナノコンポジットがある。ナイロン6/ モンモリロナイト系ナノコンポジットは、層間挿入法の1つである重合法により合成され、モンモリロナイトのシリケート層が分子サイズのフィラーとしてナイロン6中に均一に分散した組織が形成されることで(図1-1(e))、ナイロン6に比べ荷重た



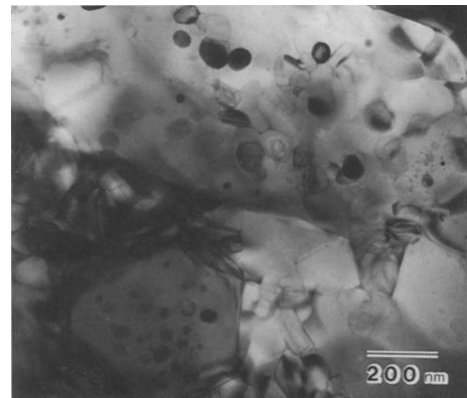
(a) 高比強度 Al 基合金[5]



(b) 軟磁性 Fe 基合金[7]



(d) Al_2O_3 / SiC 系ナノコンポジット[12]



(c) Si_3N_4 / SiC 系ナノコンポジット[15]



(e) ナイロン 6 / モンモリロナイト系
ナノコンポジット[18]

図1-1：ナノコンポジット材料の複合構造

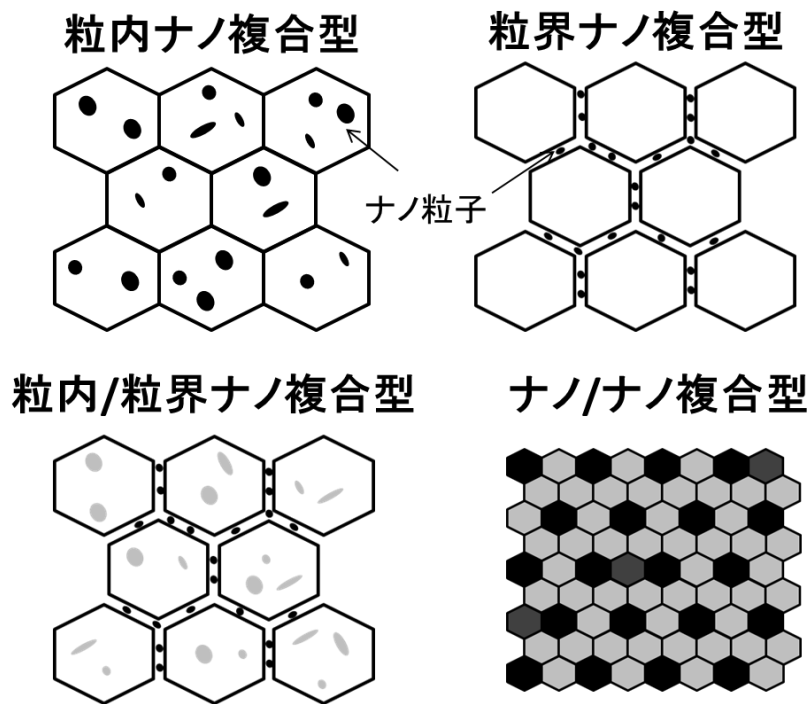


図 1-2 : セラミックス系ナノコンポジットの複合構造の模式図[11]

表 1-1 : ポリマー複合系の分類[17]

径の組み合わせ	分散相の大きさ (nm)				
	> 1,000 (> 1 μm)	100 ~ 1,000 (0.1~ 1 μm)	1 ~ 100 (0.001~ 0.1μm, 10~1.000 Å)		0.5 ~ 10 (5~100 Å)
ポリマー / 低分子					外部可塑化 ポリマー
ポリマー / ポリマー	マクロ相分離型 ポリマーブレンド	ミクロ相分離型 ポリマーアロイ	モレキュラー コンポジット	完全相容型 ポリマーアロイ	ポリマー系 ナノコンポジット
ポリマー / フィラー	ポリマー / フィラー 複合系①	ポリマー / フィラー 複合系②	ポリマー / 超微粒子 フィラー複合系		

わみ温度、引張弾性率、引張強さが大きく向上する[18]。

1-2-2 新規機能性発現への取り組み

従来のナノコンポジット材料開発の多くは、同種系の材料を複合し、バルク材料の強度特性、延性特性などの力学的特性の向上を目的として行われているものである。このため、従来のナノコンポジット材料開発は、高性能構造材料の開発であると言える。一方、近年のナノコンポジット材料開発では、異種系材料の複合化により力学的特性の向上の他に、磁氣的機能性や電氣的機能性、光学的機能性などの新たな機能性を付加する取り組みが行われている。ここでは、機能性ナノコンポジット材料の例を数例紹介する。

・磁気機能性ナノコンポジット材料

磁気機能性ナノコンポジット材料の1つにナノグラニューラ材料がある。ナノグラニューラ構造物質とは、ナノスケールの金属微粒子が異種の金属もしくは絶縁体マトリックス中に分散した物質である(図 1-3(a))。ナノグラニューラ構造材料は、通常スパッタ法などの薄膜プロセスを用いて作製され、マトリックス中の微粒子のサイズや粒間距離により発現する物性・特性は様々である。特に、Fe、Co、Nなどの磁性金属を用いたグラニューラ構造膜において、巨大磁気抵抗効果[20]、高周波軟磁気特性[21]、巨大ホール効果[22]、光 - 磁気効果の増大[23]などの様々な磁氣的機能性を発現する。

・電気機能性ナノコンポジット材料

電気機能性ナノコンポジット材料の例として、誘電材料が挙げられる。誘電

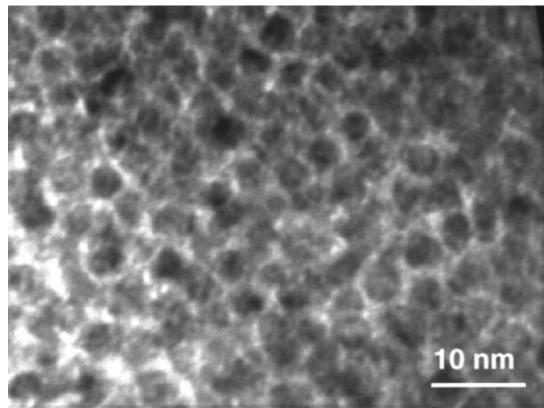
体である $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ に Pt のような貴金属ナノ粒子を少量分散したナノコンポジットでは(図 1-3(b))、力学的特性が改善されるだけでなく、導電性ナノ粒子の分散による有効誘電場の形成により誘電率の向上が報告されている[24]。また、チタン酸バリウム(BaTiO_3)とチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)を交互に原子レベルで積層した人工超格子では、両者を 10 単位格子ずつ積層した人工超格子で比誘電率が 3 万以上と非常に高い値を実現している[25]。

・光学機能性ナノコンポジット材料

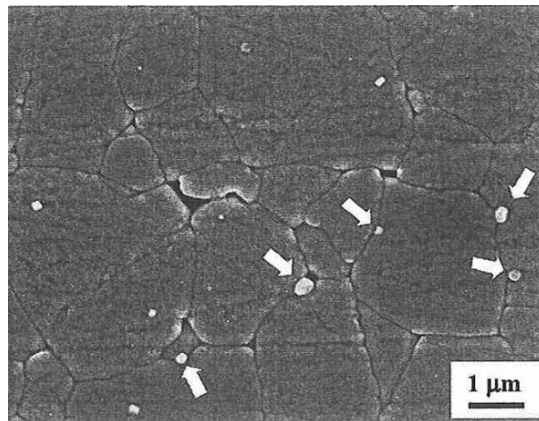
光学機能性ナノコンポジット材料には、蛍光材料や非線形光学材料などがある。これらは、無機ガラスやセラミックス薄膜などに広い波長範囲で透明なマトリックス中に金属、半導体、磁性体、蛍光体などのナノ結晶が分散した材料である(図 1-3(c))。このような材料では、結晶のサイズがナノメートルオーダーであるため入射光の散乱が抑えられ材料の透明性が保たれる。また、ナノ結晶に見られる量子サイズ効果や結晶表面の特異な電子状態や格子振動により、バルク結晶に見られない光物性を発現する[26-28]。例えば、Au や Cu などの金属ナノ結晶を用いたナノコンポジットでは、表面プラズモンの共鳴吸収により 3 次非線形光学効果の増加を示す[28]。

1-3 研究目的と意義

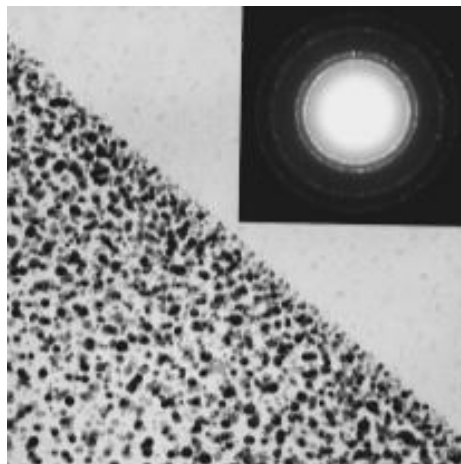
上述のように、既存材料の特性を大きく向上した材料や、新規機能性を発現する材料が、複数の材料のナノコンポジット化により実現されている。しかしながら、図 1-1 や図 1-3 に示すように、これまでのナノコンポジット材料の



(a) Co-Al-O グラニューラー構造膜[20]



(b) PZT / 1 vol% Pt ナノコンポジット[24]



(c) Au / SiO₂ ナノコンポジット膜[28]

図 1-3 : 機能性ナノコンポジット材料の複合構造

多くは、マトリックス相中にランダムに分散相が析出・混合されたナノ複合構造を有しており、分散相の配置・配列を 3 次元的に制御したナノ複合構造の形成には至っていない。近年では、薄膜プロセスを用いた多層構造の形成により複合構造を 1 次元的に制御した材料[29]や、陽極酸化法により形成されるポーラス構造膜をテンプレートとして応用することで複合構造を 2 次元的に制御した材料[30]が報告されているが、ナノ複合構造を 3 次元的に制御したナノコンポジット材料に関する報告は未だ少ない状況である。上述のようにナノコンポジット材料の特性・機能性は、その複合構造に大きく影響する。特に、機能性ナノコンポジット材料は、そのナノ複合構造に由来する量子的作用を利用したものがあり、分散相のサイズや配置間隔などが発現する機能性に大きく影響を与える。このため、分散相の配置・配列の制御を果たし、その複合構造を 3 次元的に制御したナノコンポジット材料の形成は、これまでのナノコンポジット材料特性のさらなる向上や、その複合構造に由来する新しい機能性の発現につながる可能性が高い。したがって、複合構造を 3 次元的に制御したナノコンポジット材料の形成手法を確立することは、材料開発や材料物性などの分野で、社会に与える工業的、学術的影響が大きいものであると考えられる。

本研究は、ナノ粒子を利用することで複合構造を 3 次元的に制御した新規機能性ナノコンポジット材料の開発を目指すものである。近年、自己組織化現象を応用した単分散ナノ粒子の規則的集積技術に関する報告が多くなされている(図 1-4) [31-33]。この規則的に集積したナノ粒子の集合体をテンプレートとして用い、規則的なナノ複合構造を形成することで、分散相の配置・配列を 3 次元的に制御した複合材料が形成可能であると考えられる(図 1-5)。また、金属系ナノ粒子、セラミックス系ナノ粒子、針状ナノ粒子、コア / シェル構造ナノ

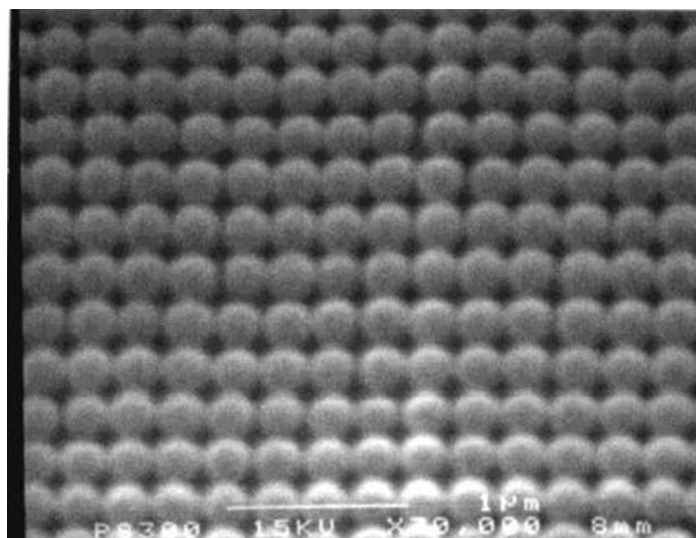


図 1-4：規則的に集積した単分散ナノ粒子[31]

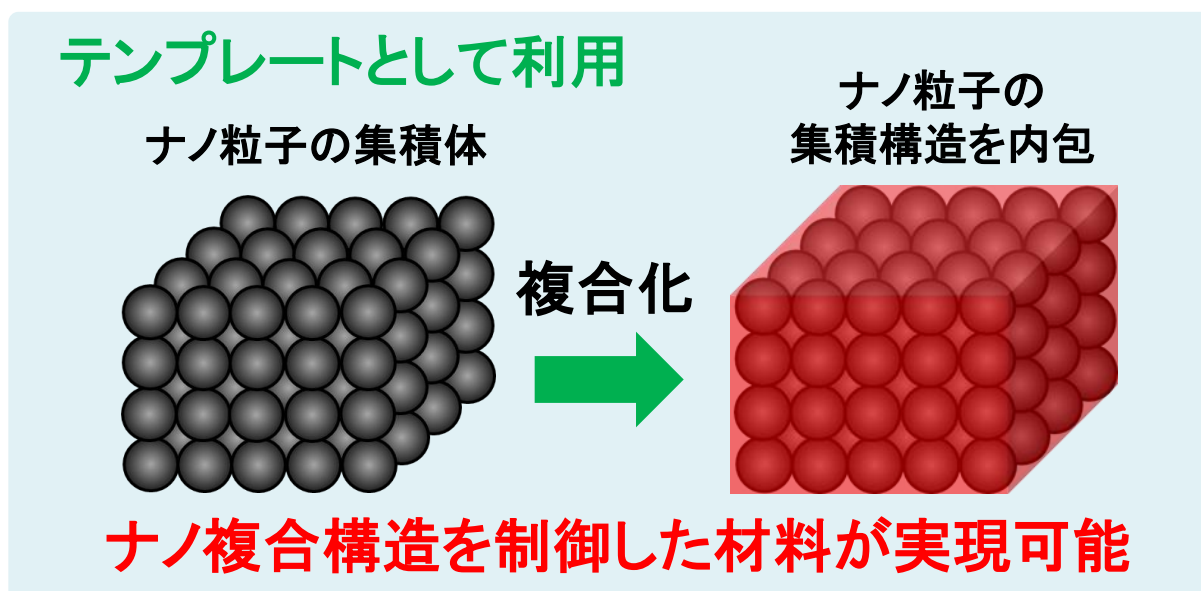


図 1-5：本研究のコンセプト

粒子と多くの種類、形状、構造のナノ粒子合成技術に関する報告があり[34-37]、これらのナノ粒子を組み合わせることで、より多彩な複合材料の形成が可能である。

本論文では、上述のようなナノ粒子を用いた機能性ナノ構造複合材料の形成を実現するために、

1. ナノ粒子を用いたナノ複合構造材料の新規形成手法の提案
 2. 新規手法の実験による実証
 3. 磁性ナノ粒子を用いた複合磁性材料に働く磁気相互作用の評価
- を目的として検討を行った。

1-4 本論文の構成

以下に、本論文の構成を簡単に述べる。

第1章は、序章であり、本研究の背景および目的について述べた。

第2章は、ナノ構造複合材料の新規形成手法の提案と題し、電気泳動堆積法と電析法の組み合わせ手法というナノ粒子を利用したナノ構造複合材料の新規形成手法の提案を行った。また、新規形成手法による単分散 SiO_2 ナノ粒子(500 nm)と Co 電析膜を用いたナノ複合体の形成により新規手法の実験的実証を行った。

第3章は、酸化物磁性ナノ粒子を用いた複合磁性膜の形成と題し、磁性ナノ粒子を用いた複合磁性材料に働く磁気相互作用の影響を評価することを目的として、Co フェライトナノ粒子(10-40 nm)と Co 電析膜を用いた酸化物磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合体の形成を行い、その構造と磁気特性を評価した。

第4章は、酸化物磁性ナノ粒子を用いた複合磁性膜の形成と題し、第3章の内容を発展させ、交換相互作用を利用した磁気機能性複合材料であるナノコンポジット磁石作製手法への応用を目指し、新規手法による金属磁性ナノ粒子を用いた複合体の形成に関する検討を行った。はじめに、新規手法による金属ナノ粒子を用いた複合磁性膜作製に関する初期検討として、Au ナノ粒子(平均粒径:10 nm)と Co 電析膜を用いた検討を行った。次に、ナノコンポジット磁石形成手法への応用を考慮した材料を選択し、Fe-Co ナノ粒子(15nm)と Fe-Pt 電析膜を用いた金属磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合体の形成を行い、その構造と磁気特性を評価した。

第5章は、本論文の結論であり、本研究の総括と今後の研究課題を述べた。各章末には、それぞれの章で用いた参考文献をまとめて記載する。

以上、本論文の意図することについて概説した。

参考文献

- [1] 井上明久 編集：ナノコンポジットマテリアルー金属・セラミックス・ポリマー3 大物質のナノコンポジットー，フロンティア出版 (2005).
- [2] 国武豊喜 監修：ナノマテリアルハンドブック，エヌ・ティー・エス (2005).
- [3] 小泉光恵, 目 義雄, 中條 澄, 新原皓一 編集：ナノマテリアルの技術，シーエムシー出版 (2007).
- [4] H. Gleiter : *Prog. Mater. Sci.*, **33**, 223 (1989).
- [5] A. Inoue, Y. Horio, Y. H. Kim and T. Masumoto : *Mater. Trans., JIM*, **33**, 669 (1992).
- [6] A. Inoue and C. Fan : *Nanostruct. Mater.*, **12**, 741 (1991).
- [7] K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue and T. Sakurai : *Acta Metall. Mater.*, **40**, 2137 (1992).
- [8] K. Suzuki, N. Kataoka, A. Inoue, A. Makino and T. masumoto : *Mater. Trans., JIM*, **31**, 743 (1990).
- [9] C. C. koch : *Nanostruct. Mater.*, **2**, 109 (1993).
- [10] L. Lu, M. L. Sui, K. Lu : *Science*, **287**, 1463 (2000)
- [11] K. Niihara : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 974 (1991).
- [12] 中平 敦, 新原皓一：粉体および粉末冶金, **38**, 361 (1991).
- [13] 中平 敦, 新原皓一, 大木島 純, 平井敏雄：粉体および粉末冶金, **36**, 239 (1989).
- [14] 高田 寛, 中平 敦, 上田 智, 新原皓一, 大西宏司:粉体および粉末冶金, **38**, 348 (1991).

- [15] K. Niihara, K. izaki, T. Kawakami : *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 112 (1990).
- [16] 新原皓一, 平野 剛, 中平 敦, 上田 智, 菅沼克昭, 伊崎寛正, 川上殷正 : 粉体および粉末冶金, **36**, 243 (1989).
- [17] 中篠 澄 : プラスチックス, **46**, 20 (1995).
- [18] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima : *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
- [19] M. Kato, A. Usuki, A. Okada : *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
- [20] M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani and H. Fujimori : *J. Appl. Phys.*, **82**, 5646 (1997).
- [21] S. Ohnuma, H. J. Lee, N. Kobayashi, H. Fujimori and T. Masumoto : *IEEE Trans. Magn.*, **37**, 2251 (2001).
- [22] A. B. Pakhomov, X. Yan and Y. Xu : *J. Appl. Phys.*, **79**, 6140 (1996).
- [23] M. Abe : *Phys. Rev. B*, **53**, 7065 (1996).
- [24] H. J. Hwang, K. I. Tajima, M. Sando, M. Toriyama, K. Niihara : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **108**, 339 (2000).
- [25] T. Harigai, D. Tanaka, H. Kakemoto, S. Wada and T. Tsurumi : *J. Appl. Phys.*, **94**, 7923 (2003).
- [26] A. Kisilev, R. Reisfeld, A. Buch and M. Ish-Shalom : *Chem. Phys. Lett.*, **129**, 450 (1986).
- [27] R. K. Jain and R. C. Lind : *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 647 (1983).
- [28] I. Tanahashi, Y. manabe, T. Tohda, S. Sasaki and A. Nakamura : *J. Appl. Phys.*, **79**, 1244 (1996).
- [29] J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan and K. Hono : *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 122509

(2005).

[30] K. Yasui, T. Morikawa, K. Nishio and H. Masuda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L469

(2005).

[31] A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander and G. A. Ragoisha :

Chem. Mater., **12**, 2721 (2000).

[32] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang and V. L. Colvin : *Chem. Mater.*, **11**, 2132

(1999).

[33] P. Jiang, M. J. McFarland : *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13778 (2004).

[34] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser : *Science*, **287**, 1989 (2000).

[35] E. A. Barringer and H. K. Bowen : *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C-113 (1984).

[36] C. M. Cobley, S. E. Skrabalak, D. J. Campbell, Y. Xia : *Plasmonics*, **4**, 171 (2009).

[37] X. D. Tian, B. J. Liu, J. F. Li, Z. L. Yang, B. Ren and Z. Q. Tian : *J. Raman*

Spectrosc., **44**, 994 (2013).

第 2 章

ナノ構造複合材料の 新規形成手法の提案

2-1 はじめに

第 1 章で述べたように、これまでもナノコンポジット材料に関する多くの取り組みが報告されている。しかしながら、その複合構造は分散相の配置・配列の制御を達成したものではなく、マトリックス相中に分散相がランダムに析出・混合された構造である。本研究では、自己組織化現象による単分散ナノ粒子の規則的な集積技術に関する多くの報告があることから、ナノ粒子を応用したナノ構造複合材料の形成手法に着目した。規則的集積した単分散ナノ粒子をテンプレートとし、他の材料中に内包することで、分散相の配置・配列が 3 次元的に制御された規則的な複合構造を有するナノコンポジット材料が形成可能であると考えられる。しかしながら、単分散ナノ粒子の規則的な集積技術は多く報告されているが、集積したナノ粒子を 3 次元的に複合化する技術に関する研究報告は少ない状況である。このため、上述のようなナノ粒子を利用したナノ構造複合材料を形成するためには新規形成手法が必要である。

このため本章では、ナノ粒子を利用したナノ構造複合材料を形成する新規形成手法の提案と、その新規手法を実験により実証することを目的とした。ナノ粒子を利用したナノ構造複合材料の新規形成手法として、電気泳動堆積法と電

析法の組み合わせ手法という電気化学的手法による形成を提案し、単分散 SiO_2 ナノ粒子と Co 電析膜を用いた複合体形成およびその複合構造の評価することにより新規手法の実験的実証を行った。

2-2 ナノ粒子を利用したナノ構造複合材料の 新規形成手法の提案

2-2-1 ナノ粒子集積技術

ナノ粒子集積技術は、ナノ粒子の集積体をテンプレートして用いたナノ構造複合材料の形成において極めて重要なものである。ナノ粒子を規則的に 3 次元集積させる方法には、沈降法[1-3]、移流集積法[4-8]、電気泳動堆積法[9-12]などがあり、ここではそれぞれの手法の特徴について述べる。

・沈降法

沈降法は、溶媒と微粒子の比重を利用し微粒子を規則的に集積させる手法である(図 2-1)。懸濁液中の微粒子を重力により沈降させる手法であるためもっとも単純な手法であり、粒子の沈降速度と溶媒の蒸発速度を十分に遅くすることで、熱力学的に安定な配置を取った後に溶媒が蒸発するため、欠陥の少ない微粒子の規則的集合体を得やすい。しかし、微粒子の規則的な集積には、重力による沈降、粒子のブラウン運動、粒子間に働く相互作用などの要因が大きく、微粒子の粒径分布、懸濁液中での粒子濃度、沈降速度など厳密な作製条件の設定が必要であり、最適条件を決めることは容易でない。また、微粒子の粒径が小さい(500 nm 以下)場合や微粒子と溶媒の比重が同程度の場合に、粒子が溶媒

中に分散した状態が平行状態となり、粒子の沈降が生じない場合がある。

・移流集積法

移流集積法は、メニスカスの先端において溶媒の蒸発に誘起される対流により微粒子を自己集積させる手法である。テーブルにこぼれたコーヒーの水滴が乾燥した後に、縁の部分はコーヒー色が濃く、真ん中付近の色がうすいシミが生じるコーヒーリング効果[13]と言われる現象は、移流集積過程によりコーヒーの粒子が堆積された構造の一例である。現状では、微粒子の規則的集積体の形成には垂直型の移流集積法が用いられることが多く、ヴァーティカルデポジション法や引き上げ法などの手法は垂直型の移流集積法に分類されるものである。移流集積法の原理を図2-2に示す。親水性の基板を懸濁液に浸したとき、基板と溶液と空気の接触線にメニスカスを形成する(図2-2(a))。メニスカス先端付近から溶媒が蒸発すると、溶媒の蒸発に起因する溶媒の対流が発生する。この流れにより液中に分散している粒子がメニスカスの先端に運ばれる。接触線近傍に運ばれた粒子間にはメニスカスに由来する横毛管力と呼ばれる非常に強い引力が作用し(図2-2(b))、粒子同士が最密に配列していく。蒸発の進行に伴い液面が下降していくにつれて、最密充填構造の粒子膜が基板上に形成されていく。垂直型の移流集積法では、粒子膜の成長速度(基板の引き上げ速度)： v_c 、蒸発速度： j_e 、粒子濃度： φ 、蒸発部の長さ： l 、粒子膜の厚さ： h 、空隙率： ε の関係が、溶媒の対流に対する微粒子の相対速度に関するパラメーター： β ($0 \leq \beta \leq 1$)を用いて次式で表されることが見出されている[4]。

$$v_c = \frac{\beta j_e l \varphi}{h(1 - \varepsilon)(1 - \varphi)}$$

この式からわかるように、粒子濃度を増加させるか、基板の引き上げ速度を遅

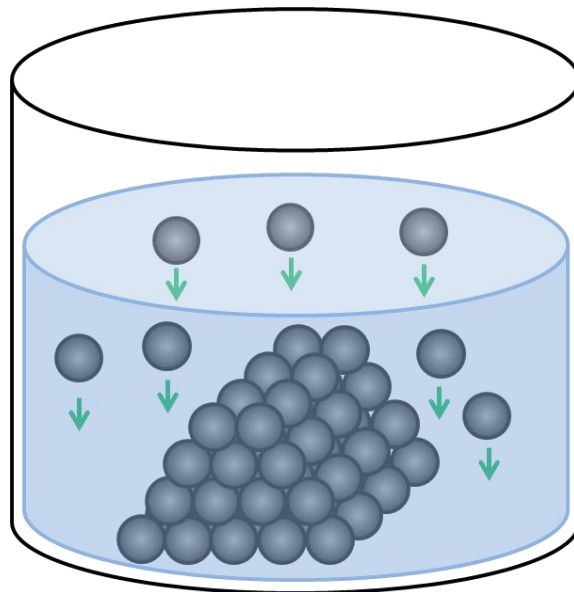


図 2-1：沈降法の概略図

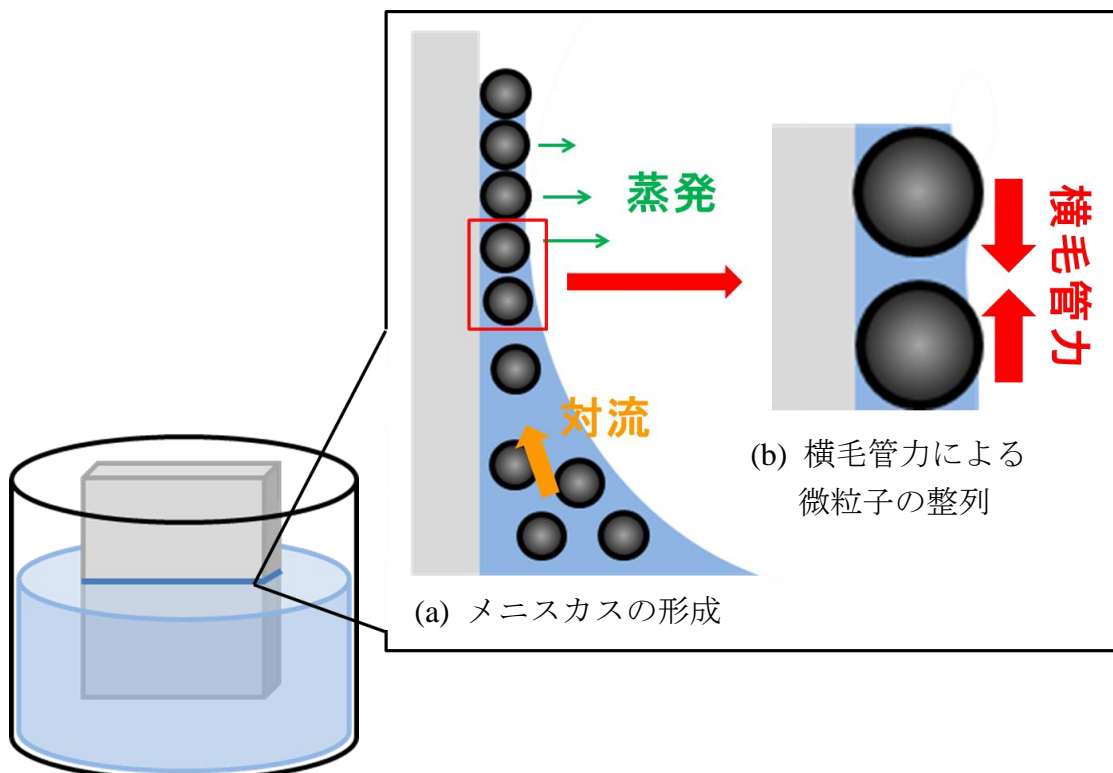


図 2-2：移流集積法の概略図

くすることで、微粒子集積体の膜厚や層数の制御が可能である。この手法は、粒径が 100 nm ~ 20 μm までの微粒子を効果的に配列させることができるが、粒子間のメニスカス形成が重要になるため粒径が数 10 nm オーダー以下の微粒子を用いる場合には不向きな手法であると考えられている。

・電気泳動堆積(EPD)法

電気泳動堆積法は、図 2-3 のように帯電した酸化物微粒子を分散した懸濁液中に、一対の電極を挿入し、外部電源より電圧を印加することで微粒子を一方の電極表面に移動させランダムまたは規則的に堆積させる手法である。この手法における粒子の堆積過程は、① 懸濁液中の微粒子の帯電、② 電界による帯電粒子の泳動、③ 電極基板表面における粒子の表面電荷の放電と凝集の過程からなる[14]。懸濁液中の微粒子帯電では、懸濁液中の酸化物粒子が表面に-OH 基を持っていることを利用する。懸濁液中で粒子の表面電位(ζ -電位)が 0 である pH を等電位点と呼び、懸濁液の pH を等電位点より酸性にしたとき、粒子表面の-OH 基が懸濁液中の H^+ を吸着し正に帯電し、反対に懸濁液の pH を塩基性にしたとき、粒子表面の-OH 基が H^+ を切り離し O^- となり負に帯電する(図 2-4)。このように電気泳動堆積法では懸濁液の pH を調整することにより粒子の ζ -電位の調整を行う。電界による帯電粒子の泳動の過程では、帯電した粒子が印加した電界によりクーロン力を受け、帯電と反対の極性の電極へ泳動する。最後に、電極基板表面における粒子の表面電荷の放電と凝集の過程において、電極へ泳動し基板に到達した粒子が電荷を電極へ放出し、電極表面に到達した粒子同士が凝集しファンデルワールス力により基板上に堆積する。この手法は、広範囲に微粒子の集合体を形成可能であり、微粒子集積体の膜厚や層数の制御も

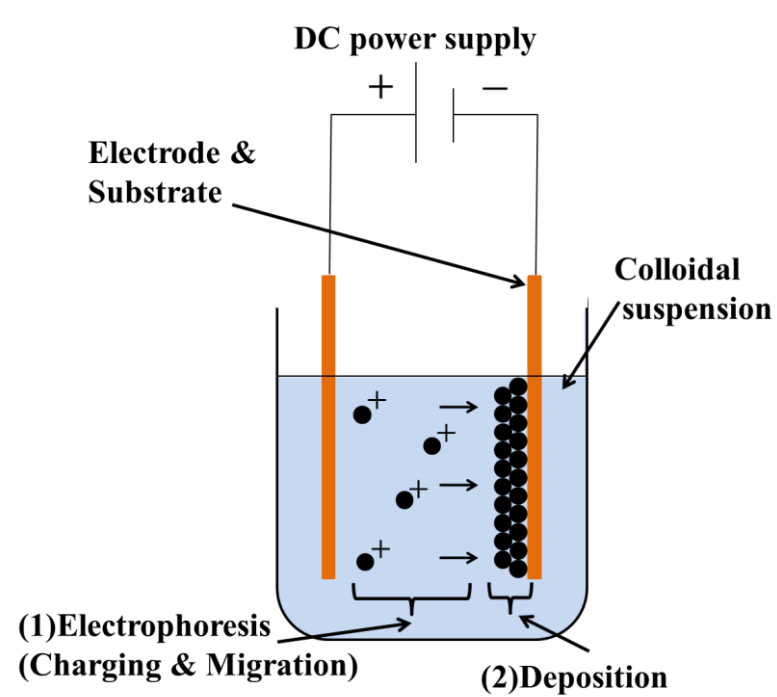


図 2-3：電気泳動堆積法の概略図

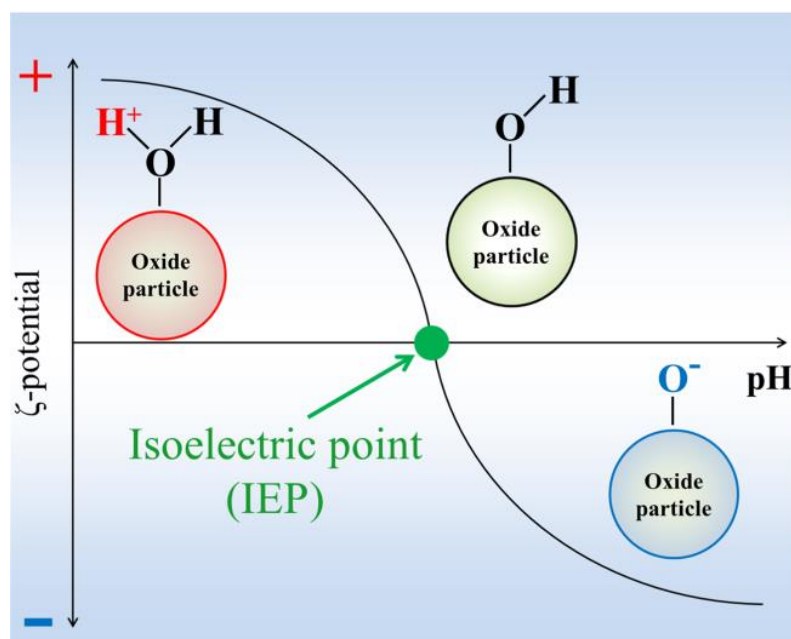


図 2-4：酸化物微粒子の帯電

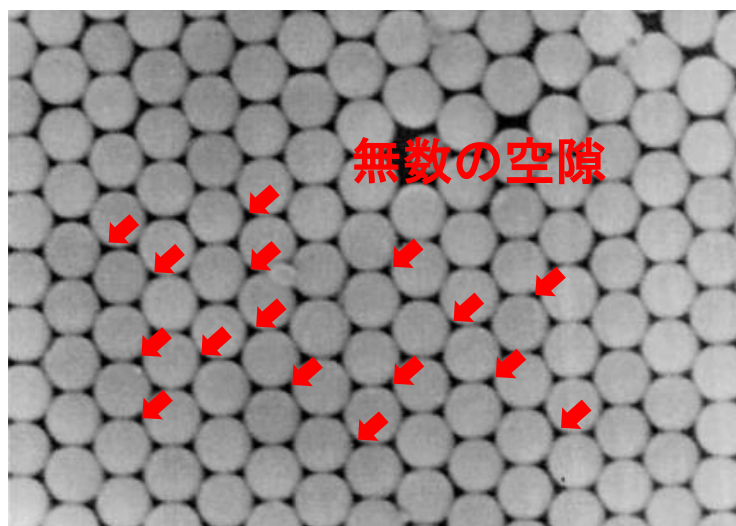
電圧、堆積時間などにより制御可能である。また、形成速度も比較的速く、形状に対する自由度も高いなどの利点を持つ。このような特長から、電気泳動堆積法はナノ粒子の規則的集積膜の形成だけでなく、セラミックスの厚膜形成への応用も検討されている[15-18]。一方で、粒子膜形成のメカニズムが未だ十分に解明されていない状況であるため、粒子が泳動しても基板上へ堆積しない場合が生じることや、微粒子の帯電のメカニズム上、酸化物微粒子以外の応用が難しいなどの欠点を有する。

本研究では、ナノ粒子の集積手法として電気泳動堆積法を選択した。本研究の最終的な目的には、粒径が数 10 nm オーダー以下のナノ粒子を用い、複合構造を制御したナノコンポジット材料の形成することも含んでいる。このため、テンプレートとして用いるナノ粒子集積体を形成する手法として電気泳動堆積法を選択した。一般に、粒子は粒径の減少に伴い、そのハンドリングが難しくなると言われている。また、コロイドプロセスによるナノ粒子集積体の形成では、小径の粒子は乾燥時の粒子の凝集の制御が困難あるため粒子の規則的な集積が難しくなる。電気泳動堆積法は、電界を利用し粒子を堆積している、他の手法に比べ小径の粒子のハンドリング性が良く、形成速度が速い手法であると言える。このため、規則的な集積ではないが、電気泳動堆積法による数 nm ~ 数 10 nm オーダー径の粒子の集積化が報告されている[19-22]。また、後述するナノ粒子を用いたナノ構造複合材料新規手法では、溶液中から金属イオンを析出させる電析法と組み合わせた方法を提案しており、電気泳動堆積法を用いることで、すべての形成プロセスを液中で行うことができるため、乾燥による粒子の凝集を抑制できると考えられる。本論文では、数 10 nm オーダー径の粒子を用いて高度な構造制御を達成した複合体の形成には至っていないが、上述の

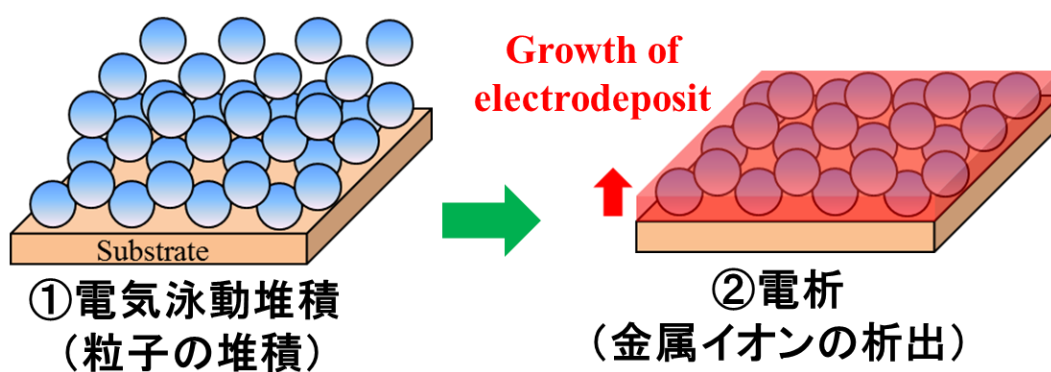
点から本研究の目的を達成する上で、ナノ粒子の集積手法として電気泳動堆積法が最適なものであると考えられる。

2-2-2 電気泳動堆積法と電析法の組み合わせ手法

本研究では、ナノ粒子を用いたナノ構造複合材料を形成するにあたり、ナノ粒子の集積体中に無数に存在するナノ粒子の粒子間の空隙に着目した(図 2-5(a))。この粒子間の空隙に他の材料を堆積することで、ナノ粒子の堆積構造を内包したナノ構造複合材料を形成できると考えられる。そのようなナノ構造複合材料を形成する方法として、粒子が分散した懸濁液中から粒子を堆積させる電気泳動堆積法と、溶液中から金属イオンを析出させる電析法を組み合わせた新規手法を本研究において提案する。この手法は電気泳動堆積法を利用し粒子堆積膜を形成した後に、電析法を利用しその粒子堆積膜に存在するナノ粒子間の空隙中へ金属を析出することで複合膜を形成するものである(図 2-5(b))。本手法で用いる電析法は、フォトリソグラフィ技術を併用した微細構造形成、ナノプリント技術による微細パターンの形成などのナノプレーティングに関する試みが近年数多く行われている(図 2-6)[23-25]。特に、ナノプリント技術による微細パターンの形成では、図 2-6(c)に示すように、約 8nm 径の Co-Pt のナノドットアレイが 18 nm 間隔で形成され、極微小なサイズの析出形成が可能であることが示されている[25]。このような極微小部への析出形成が可能な電析法は、ナノ粒子集合体中の極微小な粒子間の空隙にも析出形成が可能であると考えられる。したがって、この組み合わせ手法により、電気泳動堆積法により規則的・ランダムに堆積させたナノ粒子堆積構造が金属電析膜中に内包された複合膜が形成されることが考えられる。

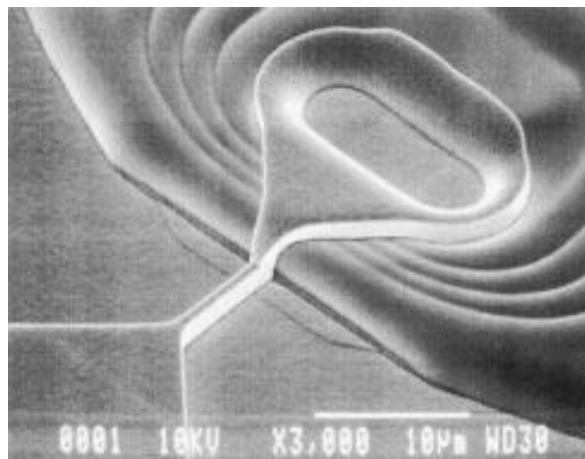


(a) ナノ粒子集積体[11]中に存在する粒子間の空隙

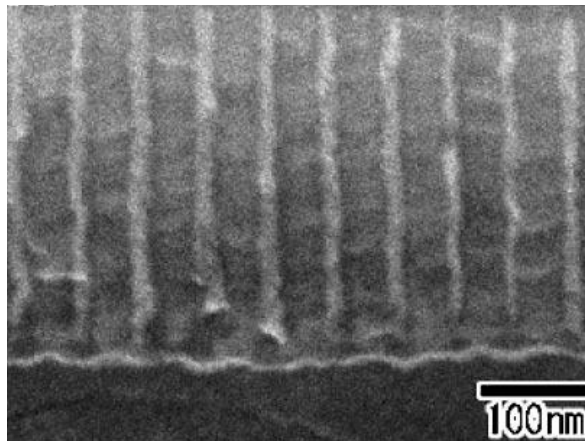


(b) 電気泳動堆積法と電析法の組み合わせ手法

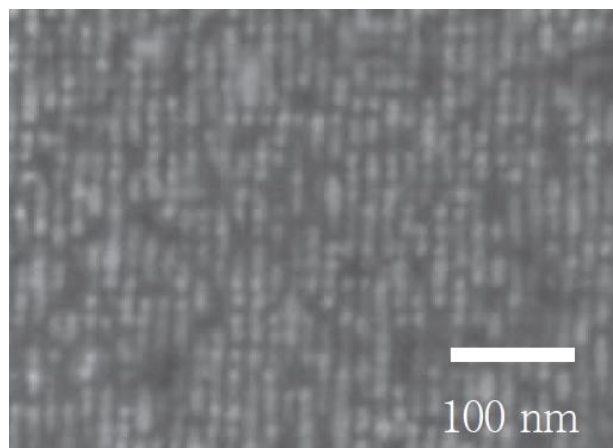
図 2-5：ナノ粒子を用いたナノ構造複合材料の新規形成手法



(a) 磁気ヘッド[23]



(b) ポーラスアルミナ中に電析された Co[24]



(c) Co-Pt ナノドットアレイ[25]

図 2-6：電析による微細パターン形成

また、本研究では電気化学的手法に着目した形成手法を提案している。電気化学的手法は、1. 大面積形成が可能、2. 比較的速い形成速度、3. 微細部分へのつきまわりに優れる、4. 形状に対する自由度が高いなどの特長を有する。上述の電析法によるナノプレーティングは、主に3と4の特長を利用したものである。これらの特長を有する電気化学的手法による複合構造を制御したナノコンポジット材料の形成手法を確立することは、優れた機能性を有するナノコンポジット材料の大面積形成や各種デバイス上への微細パターン形成を可能とする極めて応用性の高いものである。

2-3 新規形成手法の実証

提案した新規形成手法において用いている電気泳動堆積法により形成されるナノ粒子堆積膜は、ファンデルワールス力という弱い力により堆積している。このため、電析膜中への複合化過程で、基板からナノ粒子が剥離し複合膜の形成に至らないことや、ナノ粒子の堆積構造が崩れてしまうことなどが懸念される。このような点から新規手法によるナノ複合膜の形成を行い、本手法を実証する必要がある。ここでは、新規手法の実験的実証を目的に、比較的取扱いが簡便な材料である単分散 SiO_2 ナノ粒子(500 nm)と Co 電析膜を用いた複合膜の形成およびその構造の評価を行った。新規手法による単分散 SiO_2 ナノ粒子と Co の複合構造形成の有無は、Co が磁性体であることから膜の磁気特性測定および膜の断面観察により評価した。また、形成したナノ粒子堆積構造の電析膜中への内包化の際に予想されるナノ粒子堆積構造の乱れは、膜の複合構造と規則的に堆積した SiO_2 ナノ粒子堆積膜の構造を比較することで評価を行った。

2-3-1 単分散 SiO₂ ナノ粒子の電気泳動堆積膜

2-3-1-1 単分散 SiO₂ ナノ粒子堆積膜の作製

はじめに、単分散 SiO₂ ナノ粒子(500 nm)の電気泳動堆積に用いる懸濁液の作製を行った。図 2-7 に懸濁液の作製手順を示す。エタノール 100 mL に粒子濃度が 0.05 mol/L に秤量した SiO₂ ナノ粒子を投入し、超音波より SiO₂ ナノ粒子を十分にエタノール中に分散させた。その後、SiO₂ ナノ粒子の ζ -電位を制御するために、エタノールに溶解させた濃度 200 g/L のポリエチレンイミン(PEI)を 100 μ L 加え十分に攪拌した。最後に、濃度 1 mol/L の HNO₃ を 50 μ L 加え懸濁液の pH を 8.6 に調整した。酸化物微粒子である SiO₂ ナノ粒子は懸濁液の pH の調整のみにより ζ -電位を制御できるが、SiO₂ ナノ粒子は等電位点となる pH が 1~3 と酸性側にあるため、正值の高い ζ -電位を得ることが難しい [26, 27]。このため本検討では、カチオン性表面修飾剤である PEI を用いた SiO₂ ナノ粒子の ζ -電位制御を行った[27, 28]。これらの作業により、SiO₂ ナノ粒子の表面を正に帯電させた懸濁液を作製した。

次に、作製した懸濁液を用いて単分散 SiO₂ ナノ粒子の電気泳動堆積を行った。電極には陽極に Pt 電極、陰極に Cu 電極を用い、10 mm 間隔で配置した(図 2-8(a))。堆積基板にはスライドガラス上に成膜した Cu スパッタ膜(5 mm \times 5 mm \times 3 μ m)(図 2-8(b))を陰極に取り付けた。電極間に直流電圧 1~10 V を印加し、5 分間の SiO₂ ナノ粒子の電気泳動堆積を行った。このとき、SiO₂ ナノ粒子表面は正に帯電しているため、直流電圧印加により陰極側に移動し Cu 基板上に堆積する。作製した単分散 SiO₂ ナノ粒子堆積膜を室温で乾燥させた後に、走査型電子顕微鏡(SEM)による単分散 SiO₂ ナノ粒子堆積膜の観察を行った。

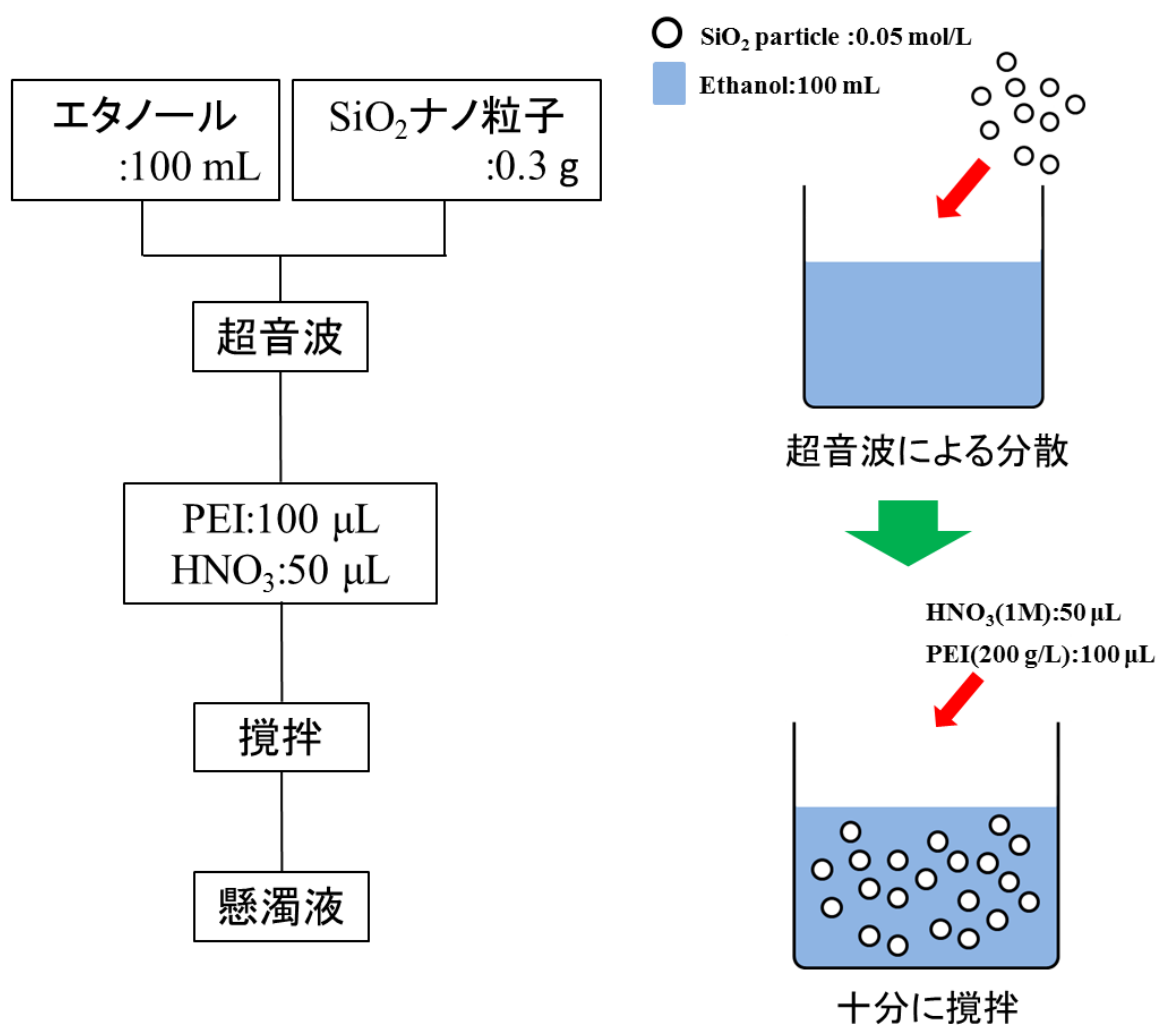
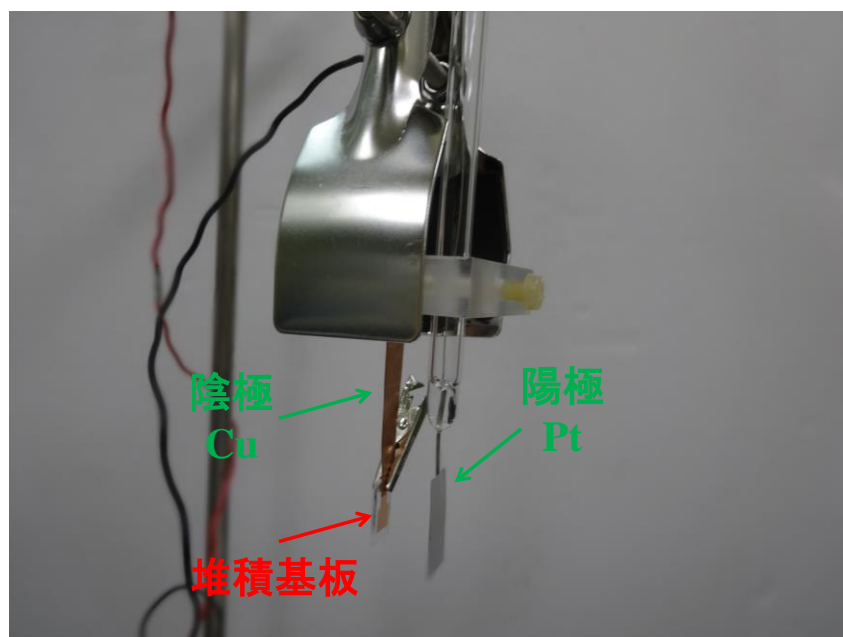
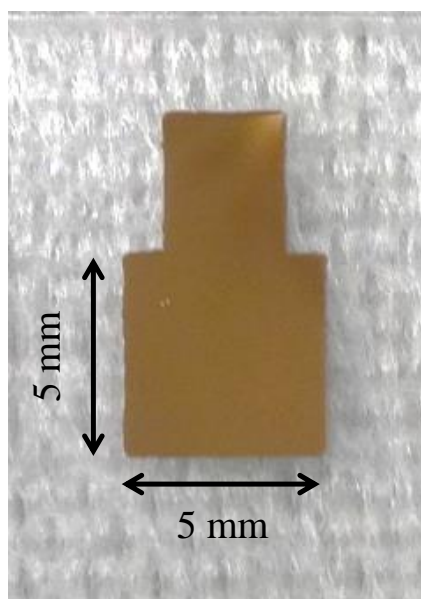


図 2-7 : SiO₂ ナノ粒子懸濁液の作製手順



(a) 電極



(b) Cu スパッタ膜 (堆積基板)

図 2-8 : 電極と堆積基板

2-3-1-2 単分散 SiO₂ ナノ粒子堆積膜の構造

図 2-9 に印加電圧 1V の低印加電圧条件により作製した SiO₂ 電気泳動堆積膜の SEM 画像を示す。高倍率画像から、SiO₂ ナノ粒子の規則的な堆積が所々に観察される。しかしながら、低倍率画像からわかるように、Cu 基板上への SiO₂ ナノ粒子の堆積はまばらな状態であり、低印加電圧による SiO₂ ナノ粒子の 3 次元堆積構造の広域形成が難しい状況であった。

一方で、印加電圧 10V の高印加電圧条件により作製した SiO₂ 電気泳動堆積膜では、図 2-10 に示すように Cu 基板全面に SiO₂ ナノ粒が堆積している様子が観察されたが、どちらの電気泳動堆積膜も SiO₂ ナノ粒子の堆積構造はランダム構造であり、SiO₂ ナノ粒子が規則的に配列した構造は観察されなかった。これは本研究で用いたナノ粒子が規則的に集積するためには十分に小さい粒径分散を持たないことや、懸濁液の条件を含めた電気泳動堆積条件が最適化されていないことなどの影響によるものと考えられる。また、高印加電圧により作製したナノ粒子堆積膜では、ナノ粒子はファンデルワールス力という弱い力により堆積していることや、本検討では粒径 500 nm と比較的体積が大きく重いナノ粒子を用いていることなどに起因し、超純水による流水洗浄を行うことにより膜上部の粒子を除去することができ、SiO₂ ナノ粒子が一層堆積した膜を作製することが可能であった。この SiO₂ ナノ粒子が一層堆積した膜では、図 2-11 に示すように少々配列の乱れた部分が存在するが、SiO₂ ナノ粒子が規則的に配列し最密充填構造を有した堆積構造が観察された。このことから、高印加電圧により作製した単分散 SiO₂ ナノ粒子堆積膜は、Cu スパッタ基板に近いナノ粒子堆積層では少々欠陥が生じているが、ナノ粒子が規則的に配列した最密充填構造を有していると考えられる。また、膜の上部では、ナノ粒子の堆積層が増

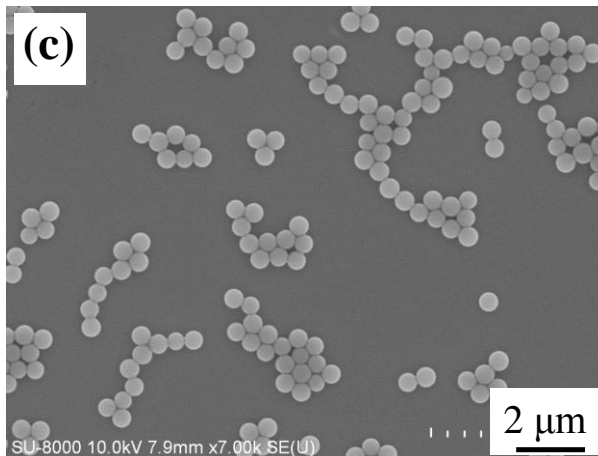
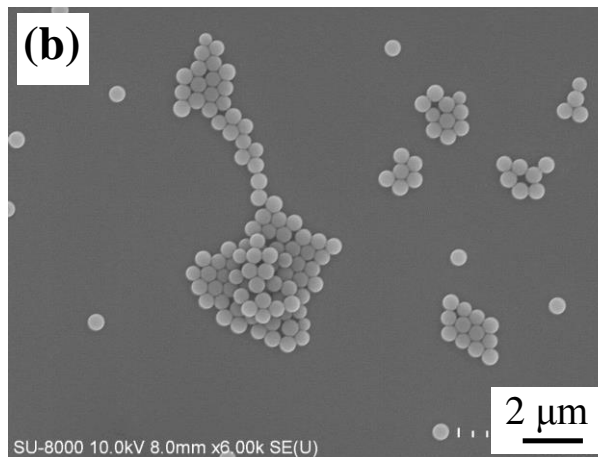
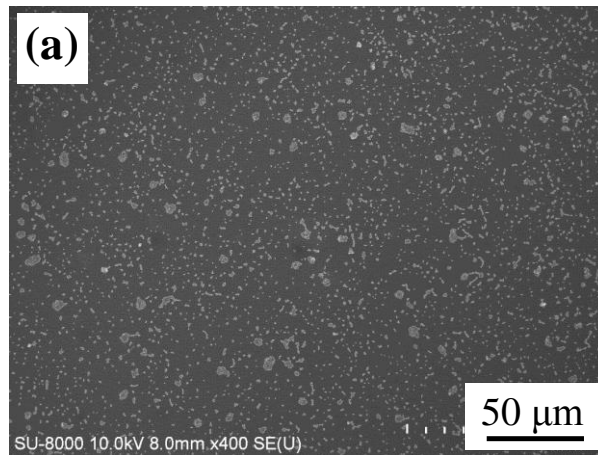


図 2-9 : SiO_2 ナノ粒子堆積膜(印加電圧 : 1V)の SEM 画像;
(a) 低倍率, (b) 高倍率(視野 1), (c) 高倍率(視野 2)

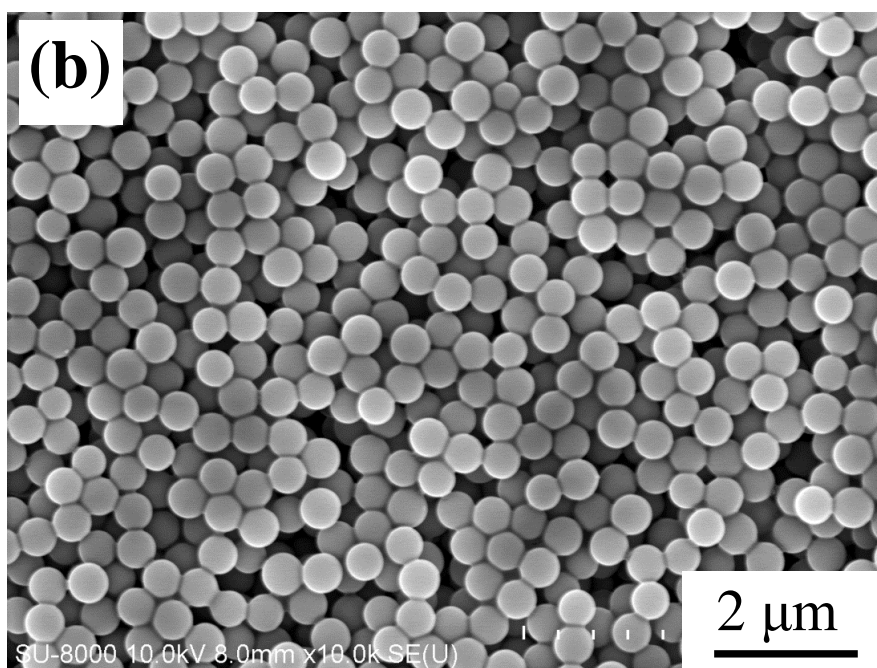
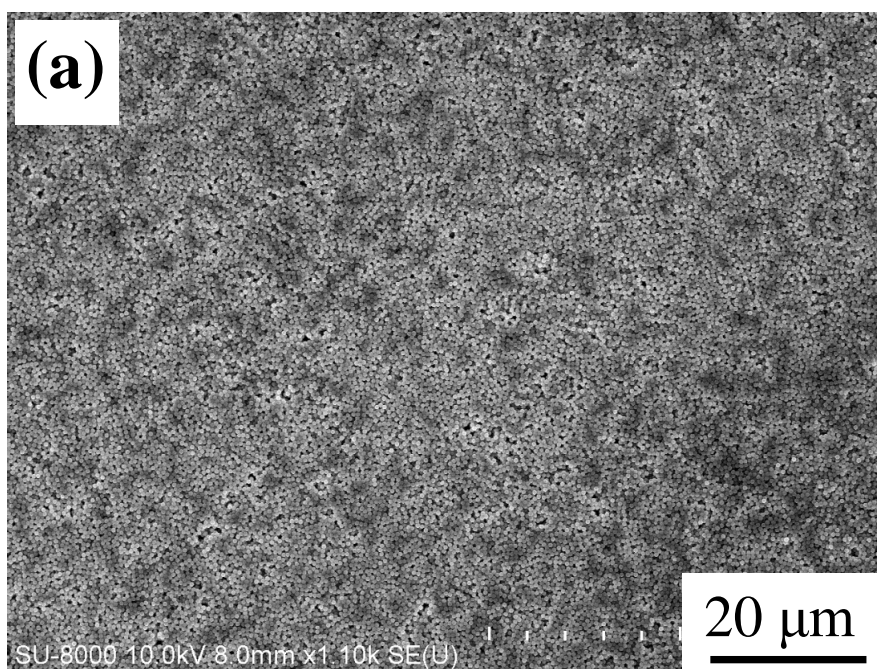


図 2-10 : SiO_2 ナノ粒子堆積膜(印加電圧 : 10 V)の SEM 画像;
(a) 低倍率, (b) 高倍率

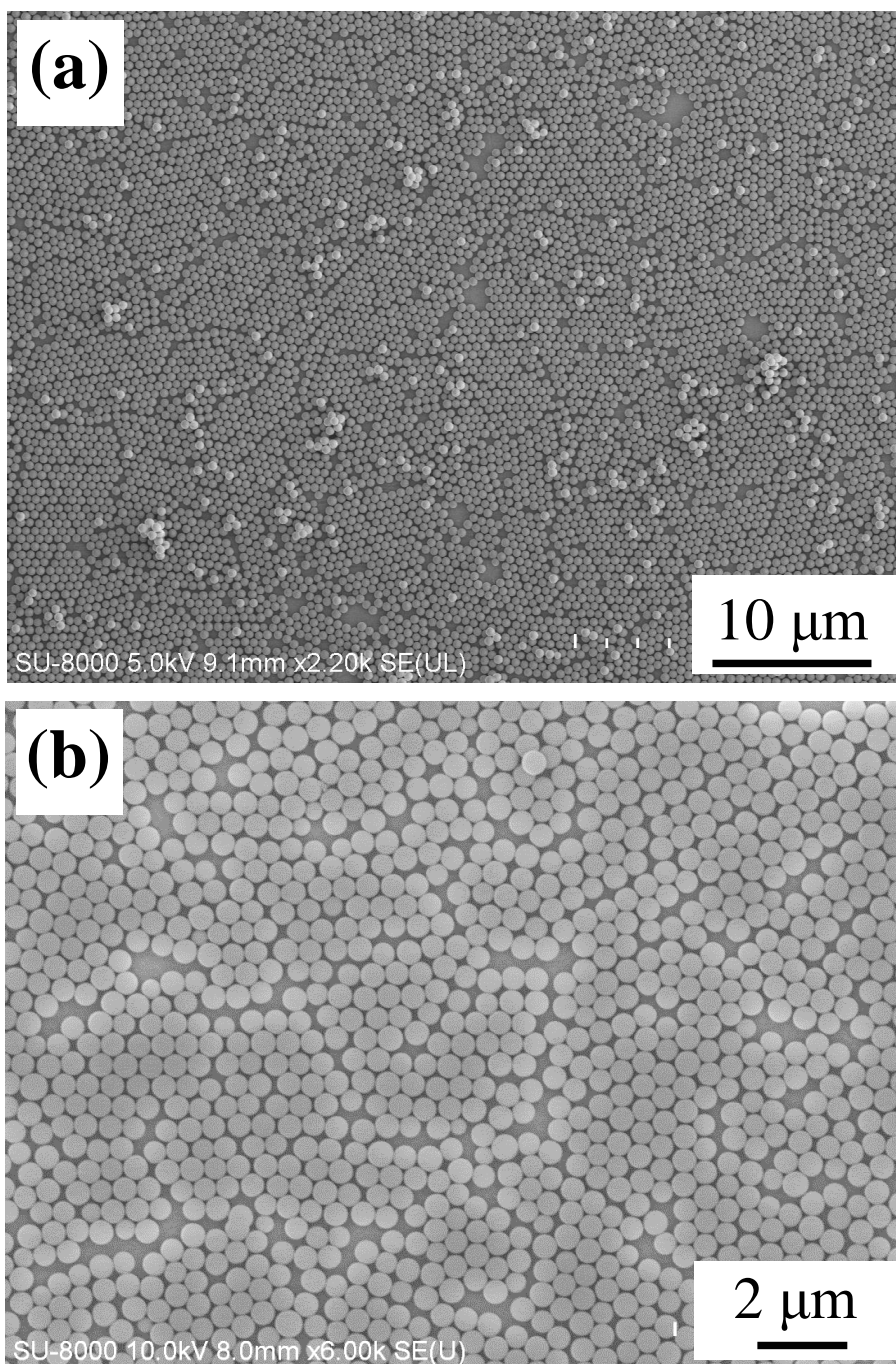


図 2-11 : SiO_2 ナノ粒子が一層堆積した膜の SEM 画像; (a) 低倍率, (b) 高倍率

加するに伴い、粒子の粒径分散などの影響により規則的な堆積構造の欠陥が徐々に大きくなった結果、図 2-10 に示すようなナノ粒子がランダムに堆積した構造が観察されたと考えられる。

2-3-2 単分散 SiO_2 ナノ粒子と Co 電析膜からなる

複合膜の作製と評価

2-3-2-1 単分散 SiO_2 ナノ粒子と Co の複合膜の作製

上述の単分散 SiO_2 ナノ粒子電気泳動堆積膜の作製に関する検討において、低印加電圧条件ではナノ粒子の 3 次元堆積構造の広域形成が難しい状況であった。このため、本検討における新規形成手法による単分散 SiO_2 ナノ粒子と Co の複合膜形成では、1. 高印加電圧条件により膜厚が厚い SiO_2 ナノ粒子堆積膜の作製、2. SiO_2 ナノ粒子堆積膜への Co の電析、3. Co 電析膜中に内包されなかった SiO_2 ナノ粒子の超音波洗浄による除去の 3 つの過程により複合膜の形成を行った(図 2-12)。

単分散 SiO_2 ナノ粒子(500 nm)は、上述の条件で印加電圧 10 V で 5 分間の電気泳動堆積を行った。次に、室温で乾燥させた SiO_2 ナノ粒子堆積膜に Co の電析を行った。電極には SiO_2 ナノ粒子の電気泳動堆積時に用いたものと同様に陽極に Pt 電極、陰極に Cu 電極を用い、10 mm 間隔で配置した(図 2-8(a))。 SiO_2 ナノ粒子堆積膜を陰極の先端に取り付け電極を電析浴の中に入れ電析を行った。電析浴は、200 mL の超純水の中に $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を 200 g/L 加え、15%の H_2SO_4 により pH をおよそ 3 に調整したものをを用いた。電析は -30 mA/cm^2 の定電流制御で行い、Co の析出量をクーロンメーターにより制御し、0.15 C, 0.3 C,

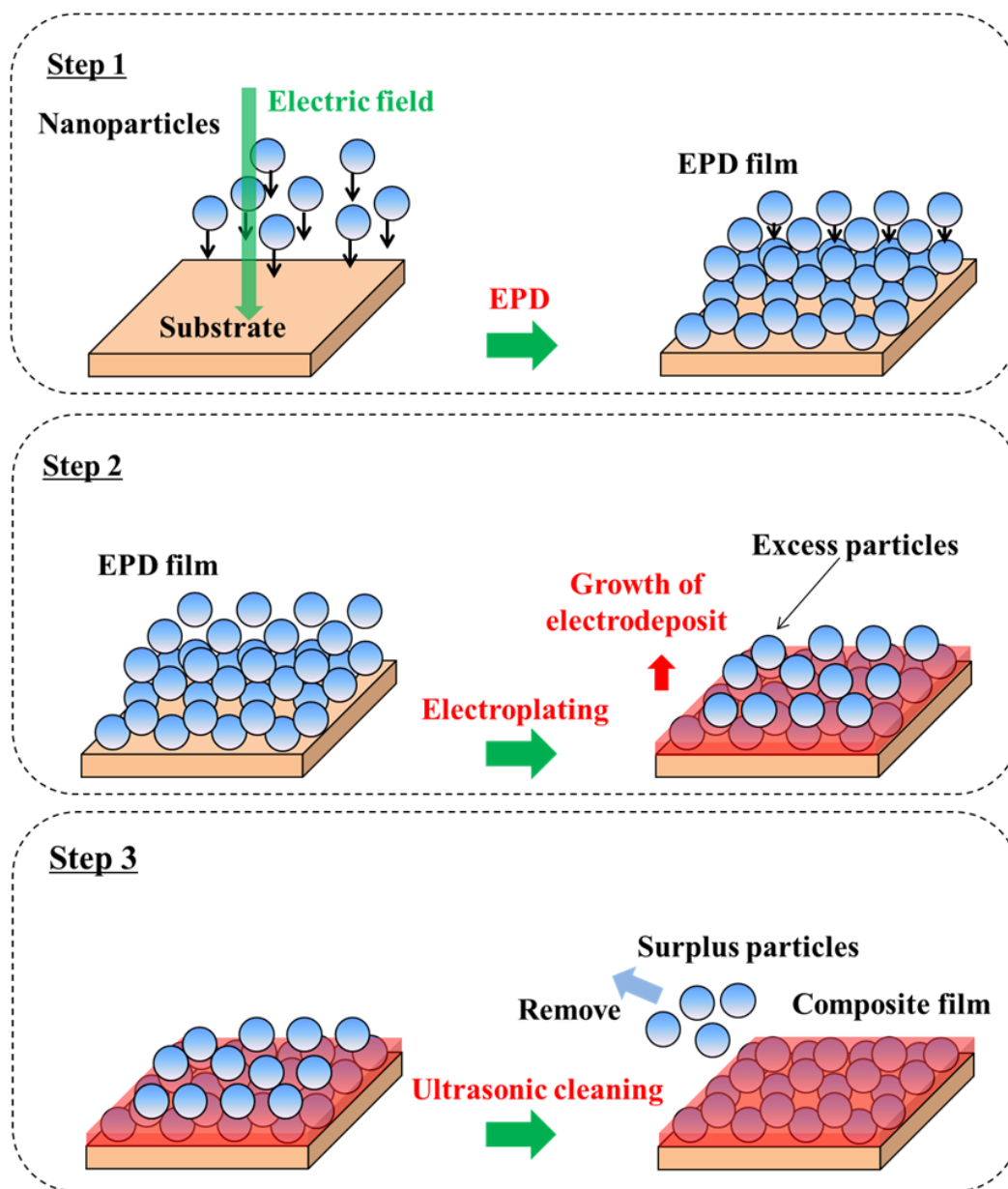


図 2-12：電気泳動堆積法と電析法の組み合わせ手法を用いたナノ構造複合膜の作製手順

0.45 C の電析を行った。最後に、Co 電析膜中に複合されなかった余分な SiO₂ ナノ粒子を取り除くために作製した複合膜の超音波洗浄を行った。作製した膜の構造評価として、複合膜中に磁性体である Co の存在を確認するために振動試料型磁力計(VSM)による磁気特性測定と SEM による膜の断面観察を行った。また、膜上部の粒子を取除き SiO₂ ナノ粒子が規則的に一層堆積した膜についても同様に Co 電析膜との複合化を行い、この膜の複合構造と規則的堆積したナノ粒子堆積膜の構造との比較を行った。

2-3-2-2 単分散 SiO₂ ナノ粒子と Co の複合膜の構造評価

Co を 0.45 C 電析した複合膜の M-H 曲線と SEM 断面画像を図 2-13 と図 2-14 にそれぞれ示す。膜の M-H 曲線は、明確なヒステリシス形状を示した。この M-H 曲線の振舞いは、SiO₂ ナノ粒子は非磁性体であることから、磁性体である Co の存在を示唆するものである。また、SEM 断面画像より粒径 500 nm の SiO₂ ナノ粒子の粒間の空隙に Co が析出している構造が観察され、Co の電析過程でナノ粒子は基板から剥離することなく複合体が形成されていた。したがって、新規形成手法によりナノ粒子を用いたナノ構造複合材料が形成可能であることが示された。

次に、Co を 0.15 C, 0.3 C 電析した複合膜の SEM 断面画像を図 2-15 に示す。上述した形成手法(図 2-12)では、電析材料の析出量を制御することにより複合膜の膜厚を制御することが可能であり、膜中のナノ粒子層の複合層数を制御できると考えられる。図 2-14 に示す金属 Co を 0.45 C 電析した複合膜では、Co 電析膜中に SiO₂ ナノ粒子層を 3 層内包していた。このことから、Co を 0.15 C を電析した複合膜では SiO₂ ナノ粒子層を 1 層、金属 Co を 0.3 C を電析した複

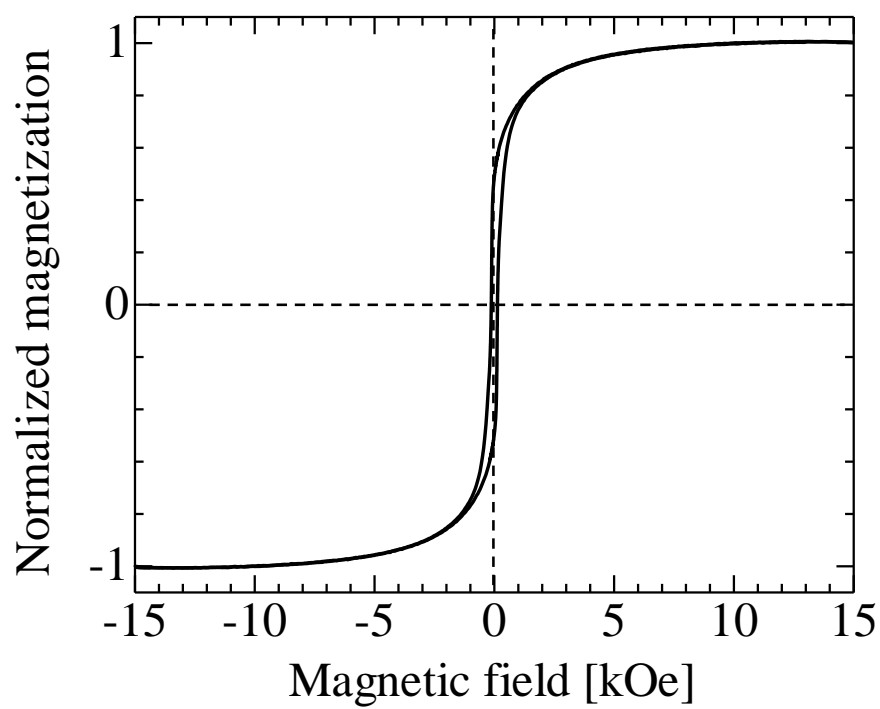


図 2-13：複合膜の M-H 曲線

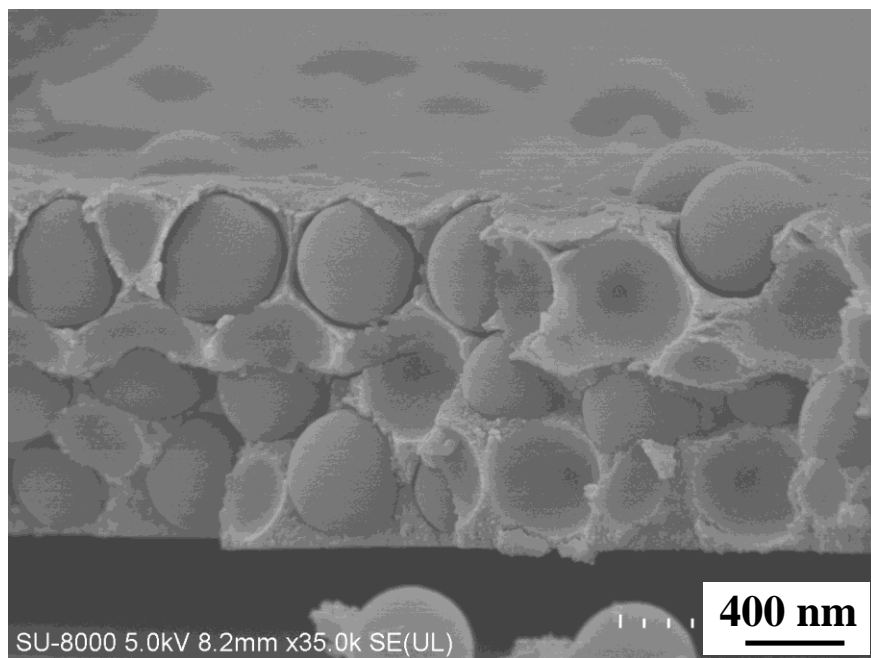


図 2-14：複合膜断面の SEM 画像

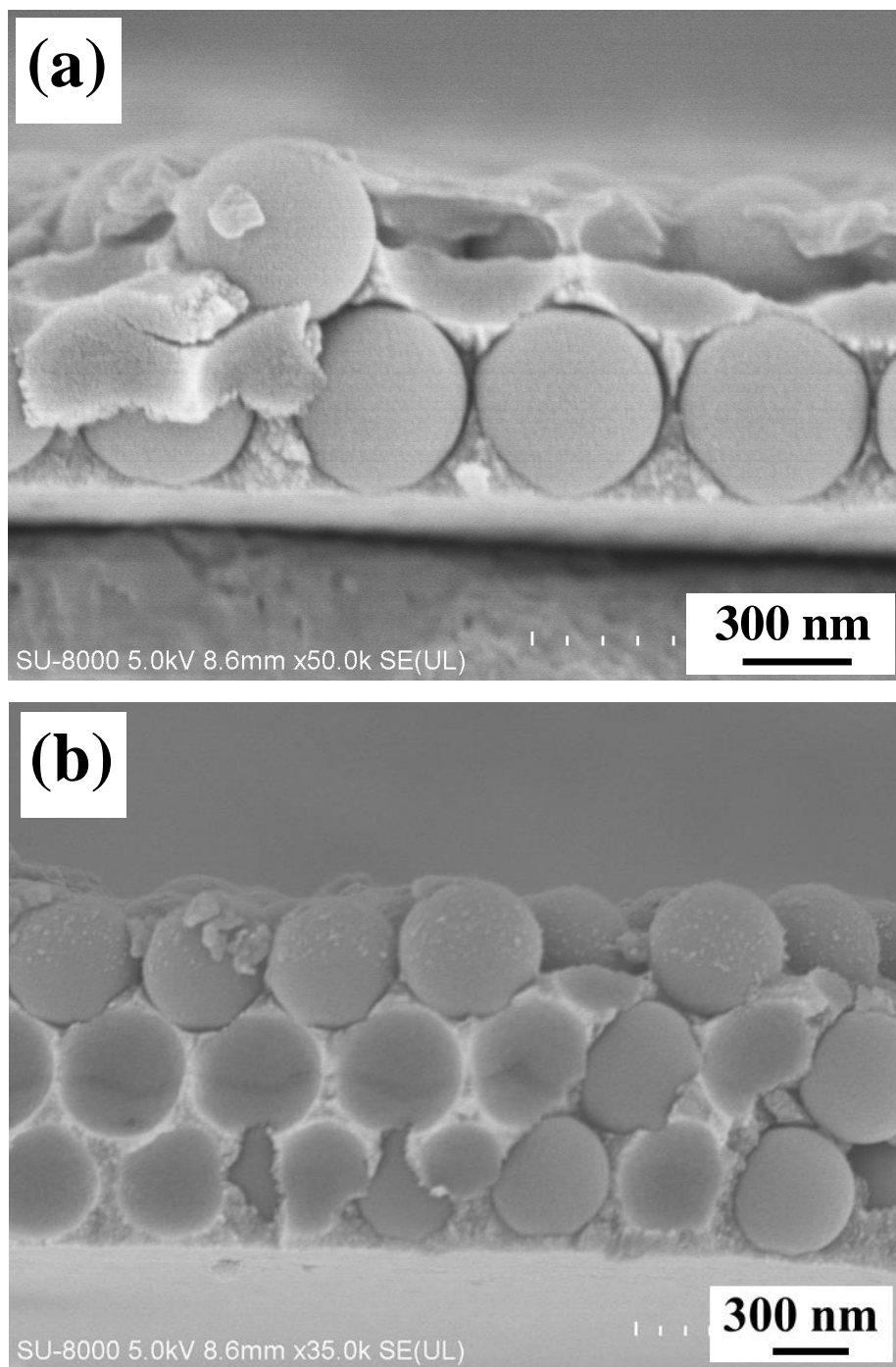


図 2-15 : 複合膜断面の SEM 画像;Co の電析量 (a) 0.15 C, (b) 0.3 C

合膜では SiO_2 ナノ粒子層を 2 層内包した複合膜が作製できると予想される。これらの複合膜の SEM 断面観察では、超音波洗浄による余分な SiO_2 ナノ粒子の除去が不十分な部分はあるが、Co を 0.15 C を電析した複合膜では Co 電析膜中に SiO_2 ナノ粒子層を 1 層内包した様子が観察され、Co を 0.3 C を電析した複合膜では SiO_2 ナノ粒子層を 2 層複合した様子が観察された。ナノ粒子堆積膜の形成では、複数の作製条件を最適化する必要があるため粒子の積層数制御が困難であるが、本手法は電析材料の析出量の制御により比較的簡便に制御可能であった。この電析材料の析出量は、クーロンメーターに比較的容易に制御可能である。

最後に、 SiO_2 ナノ粒子が規則的に一層堆積した膜を用いた複合膜の SEM 画像を図 2-16 に示す。この膜から、 SiO_2 ナノ粒子堆積膜から観察されたような、ナノ粒子の規則的な配列が複合体中に観察された。また、上述の Co を 0.45 C 行った複合膜においても堆積基板との接地面(断面観察を行うために複合膜を切断した際に複合膜が堆積基板から剥がれてしまった部分)では、 SiO_2 ナノ粒子と堆積基板が接地していた部分には Co が析出しておらず、 SiO_2 ナノ粒子と堆積基板の接地部が規則的に配列している様子が図 2-17 に示すように観察された。したがって、本手法の電析過程では、電析物は概ねナノ粒子間の空隙に析出しており、ナノ粒子の堆積構造を崩す可能性は小さいと考えられる。

以上の結果から、電気泳動堆積法により形成したナノ粒子堆積構造を電析膜中に内包したナノ構造複合材料が新規形成手法により形成可能であることが明らかとなり、本手法の有用性が実験的に実証された。

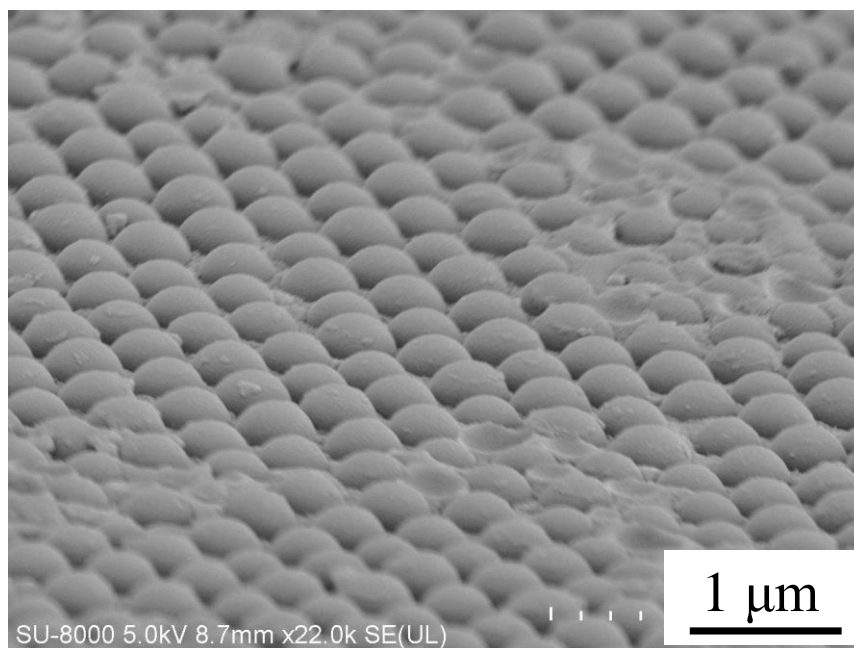


図 2-16 : SiO_2 ナノ粒子が一層堆積した膜を用いた複合膜の SEM 画像

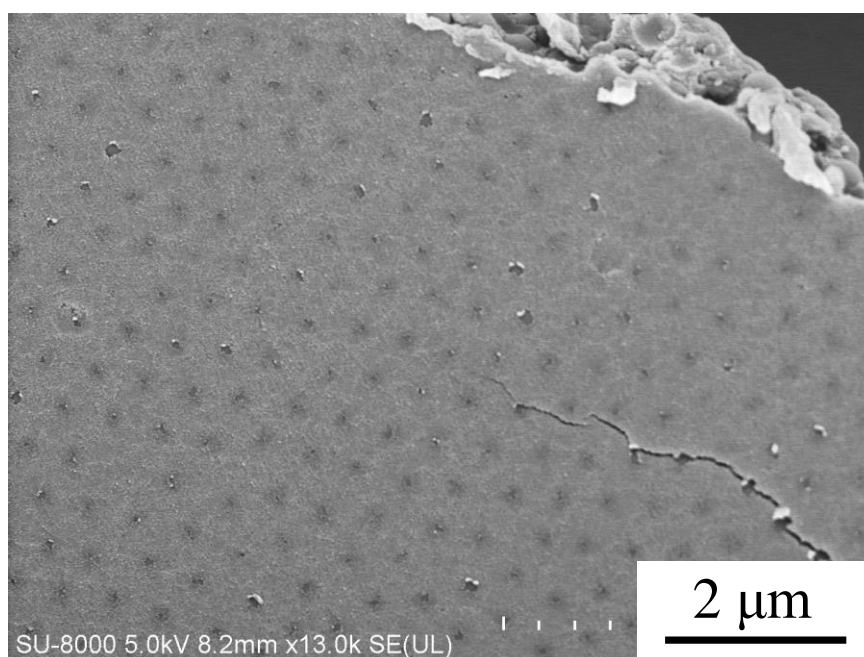


図 2-17 : 複合膜裏面の SEM 画像

2-4 まとめ

本章では、ナノ粒子を用いたナノ構造複合材料の新規形成手法として、粒子が分散した懸濁液中から粒子の堆積を行う電気泳動堆積法と、溶液中から金属イオンを析出させる電析法を組み合わせた手法を提案した。新規手法による単分散 SiO_2 ナノ粒子と Co 電析膜を用いた複合体の形成を行った結果、構造観察画像より粒径 500 nm の SiO_2 ナノ粒子の粒間の空隙に Co が析出している構造や、 SiO_2 ナノ粒子の堆積構造に由来した複合構造が確認された。これらの結果から、電気泳動堆積法により形成したナノ粒子堆積構造を電析膜中に内包したナノ構造複合材料が新規手法により形成可能であることが明らかとなり、新規手法の有用性が実験的に実証された。

参考文献

- [1] A. Blaaderen, R. Ruel and P. Wiltzius : *Nature*, **385**, 321 (1997).
- [2] R. Mayoral, J. Requena, J. S. Moya, C. Lopez, A. Cintas, H. Miguez, F. Meseguer, L. Vazquez, M. Holgado, A. Blanco : *Adv. Mater.*, **9**, 257 (1997).
- [3] H. Gu, F. Rong, B. Tang, Y. Zhao, D. Fu and Z. Gu : *Langmuir*, **29**, 7576 (2013).
- [4] A. S. Dimitrov and K. Nagayama : *Langmuir*, **12**, 1303 (1996).
- [5] P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang and V. L. Colvin : *Chem., Mater.*, **11**, 2132 (1999).
- [6] T. Okubo, S. Chujo, S. Maenosono and Y. Yamaguchi : *J. Nanopart. Res.*, **5**, 111 (2003).
- [7] L. M. Goldenberg, J. Wagner, J. Stumpe, B. R. Paulke and E. Gornitz : *Langmuir*, **18**, 3319 (2002).
- [8] J. M. Meijer, F. Hagemans, L. Rossi, D. V. Byelov, S. I. R. Castillo, A. Snigirev, I. Snigireva, A. P. Philipse and A. V. Petukhov : *Langmuir*, **28**, 7631 (2012).
- [9] M. Holgado, F. G. Santamaria, A. Blanco, M. Ibisate, A. Cintas, H. Miguez, C. J. Serna, C. Molpeceres, J. Requena, A. Mifsud, F. Meseguer and C. Lopez : *Langmuir*, **15**, 4701 (1999).
- [10] A. L. Rogach, N. A. Kotov, D. S. Koktysh, J. W. Ostrander and G. A. Ragoisha : *Chem., Mater.*, **12**, 2721 (2000).
- [11] P. Sarkar, D. De, K. Yamashita, P. S. Nicholson and T. Umegaki : *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1399 (2000).
- [12] E. Kumacheva, R. K. Golding, M. Allard and E. H. Sargent : *Adv. Mater.*, **14**, 221

(2002).

- [13] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel and T. A. Witten : *Nature*, **389**, 827 (1997).
- [14] P. Sarkar and P. S. Nicholson : *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1987 (1996).
- [15] T. Uchikoshi, K. Ozawa, B. D. Hatton and Y. Sakka : *J. Mater. Res.*, **16**, 321 (2001).
- [16] T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, H. Okuyama and Y. Sakka : *J. Mater. Res.*, **18**, 254 (2003).
- [17] T. Uchikoshi, S. Furumi, N. Shirahata, T. S. Suzuki and Y. Sakka : *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 1674 (2008).
- [18] A. Nakahira, S. Ishihara and S. Nakamura : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 383 (2007).
- [19] H. W. Chen, C. Y. Lin, Y. H. Lai, J. G. Chen, C. C. Wang, C. W. Hu, C. Y. Hsu, R. Vittal, K. C. Ho : *J. Power Sources*, **196**, 4859 (2011).
- [20] S. V. Mahajan and J. H. Dickerson : *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 113105 (2010).
- [21] S. V. Mahajan and J. H. Dickerson : *Nanotechnology*, **21**, 145704 (2010).
- [22] H. W. Wang, H. C. Lin, Y. C. Yeh, C. H. Kuo : *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2425 (2007).
- [23] Y. Nonaka, H. Honji, T. Toba, S. Saito, T. Ishi, M. Saito, N. Ishiwata and K. Ohashi : *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 2514 (2000).
- [24] K. Yasui, T. Morikawa, K. Nishio and H. Masuda : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, L469 (2005).
- [25] 本間敬之 : 精密工学会誌, **78**, 1021 (2012).
- [26] K. Hasegawa, S. Kunugi, M. Tatsumisago and T. Minami : *J. Sol-Gel Sci. Technol.*,

15, 243 (1999).

[27] K. Hasegawa, M. Tatsumisago and T. Minami : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **105**, 569 (1997).

[28] T. Uchikoshi, T. Hisashige and Y. Sakka : *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **110**, 840 (2002).

第3章

酸化物磁性ナノ粒子を用いた 複合磁性膜の形成

3-1 はじめに

第2章では、 SiO_2 ナノ粒子(500 nm)と Co 電析膜を用いた検討により新規形成手法の実験的実証を行った。しかしながら、ナノ複合材料の新規機能性発現の観点から考えると、 SiO_2 ナノ粒子と Co 電析膜は複合する材料の組み合わせとして適切であるとは言えない。本研究では、新規手法を磁気機能性ナノ複合材料の形成へ応用することを考えた。新規手法により形成される磁性ナノ粒子と磁性金属電析膜からなる複合膜では、磁性ナノ粒子と磁性金属電析膜間に磁気相互作用が働き合う複合構造の形成が予想されるため、新規手法は磁気機能性ナノ複合材料形成へ応用できる可能性が高い。このような磁気相互作用を利用した磁気機能性ナノ複合材料は近年多くの注目を集めており、高周波用磁性材料[1,2]やナノコンポジット磁石[3,4]などがある。また、本手法で用いている電析法は、多くの磁性金属材料膜の形成に応用が可能であり[5-8]、そして磁性ナノ粒子の合成技術に関する研究も豊富に報告されている[9-12]。このため選択できる材料の組み合わせも多く、上述した磁気機能性ナノ複合材料だけでなく、新しい磁気機能性ナノ複合材料を新規手法により実現できる可能性もある。

電気泳堆積法と電析法の組み合わせ手法を磁気機能性ナノ複合材料の形成

へ応用するためには、この手法により形成される磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の複合構造と磁気特性および磁気相互作用の働きをはじめに理解することが必要である。特に、ナノ複合磁性材料では磁気相互作用の働きが機能性を発現する鍵となるため、その理解は極めて重要である。本章では、新規手法を磁気機能性材料形成へ応用を図るための初期的な検討として、磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の形成と、その膜に働く磁気相互作用の影響を評価することを目的とした。本検討は初期的な検討であることから、取り扱いが比較的簡便に行える材料を磁性ナノ粒子と電析材料に選択した。化学的安定性が高いことや電気泳動堆積法によるナノ粒子堆積膜の形成に関する報告[13-15]があることから、磁性ナノ粒子では酸化物磁性ナノ粒子に着目し Co フェライトナノ粒子(10 ~ 40 nm)を選択した。また、電析材料は、第 2 章で用いたものと同様に Co 電析膜を選択した。これらの材料を用いて酸化物磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜を作製し、膜の構造観察および磁気特性測定から、その複合構造と磁気特性およびその膜に働く磁気相互作用の影響を評価した。

3-2 Co フェライトナノ粒子の電気泳動堆積膜

3-2-1 Co フェライトナノ粒子堆積膜の作製

はじめに、電気泳動堆積に用いる懸濁液作製のために Co フェライトナノ粒子の共沈法による化学的合成を行った[16,17]。合成手順を図 3-1 に示す。100 mL の超純水に対して、原料濃度が 0.2 mol/L となるように、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1 : 2 のモル比で秤量した。秤量した試薬を超純水とともに三角フラスコの中に投入し、試薬がよく溶けるまで攪拌(1000 rpm)を行った。攪拌を続け

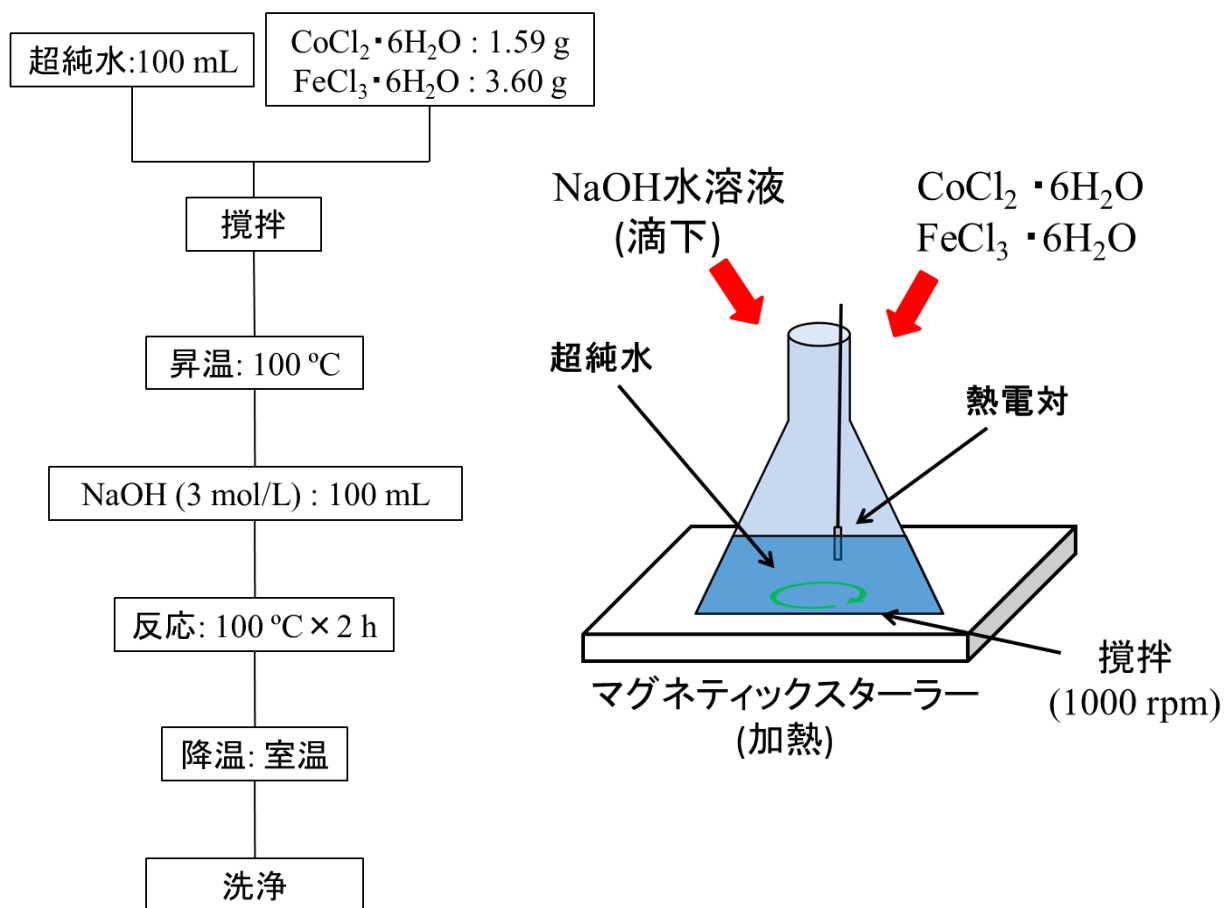


図 3-1 : Co フェライトナノ粒子の合成手順

ながら溶液を 95 ~ 100 °C まで昇温し、この温度を保ったまま 3 mol/L の NaOH 水溶液 100 mL をおよそ 10 分間かけて滴下した。NaOH 水溶液の滴下終了後、溶液の温度を 100 °C 以上に保って 2 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却した後に、溶液をビーカーに移した。その後、上澄み液を捨て、そこに超純水を加え、再び上澄み液を捨てた。この作業を繰り返し行い、合成した粒子をよく洗浄した。最後の数回を超純水ではなくエタノールで行い、溶媒を超純水からエタノールへ置き換えた。最後に、懸濁液の Co フェライト粒子濃度をおよそ 0.03 mol/L に調整し、濃度 1 mol/L の HNO₃ を 70 μL 加え pH を概ね 4 に調整したものを電気泳動堆積に用いる懸濁液とした。

ここで、合成した Co フェライトナノ粒子の走査型電子顕微鏡(SEM)画像およびナノ粒子粉末の X 線回折(XRD)パターンを図 3-2 と図 3-3 にそれぞれ示す。SEM 画像より、合成された Co フェライトナノ粒子の粒径は概ね 10 ~ 40 nm であった。XRD パターンは、フェライトの結晶構造あるスピネル構造に由来するピークを示した。また、XRD パターンの半値幅をシェラーの式に代入することで求めた Co フェライトナノ粒子の平均結晶子径は約 20 nm であった。この粒径サイズと結晶子サイズから概ね単結晶に近い Co フェライト粒子が合成されていると考えられる。また、図 3-4 に示すように、最大磁化は 66 emu/g, 保磁力は 5.0 kOe であり、Co フェライトナノ粒子粉末はハード特性磁気特性を示した。

次に、作製した懸濁液を用いて Co フェライトナノ粒子(10 ~ 40 nm)の電気泳動堆積を行った。第 2 章と同様に、電極には陽極に Pt 電極、陰極に Cu 電極を 10 mm 間隔で配置したものを用い、堆積基板としてスライドガラスに成膜した Cu スパッタ膜 (5 mm × 5 mm × 3 μm)を陰極に取り付けた(図 2-8 参照)。電極間

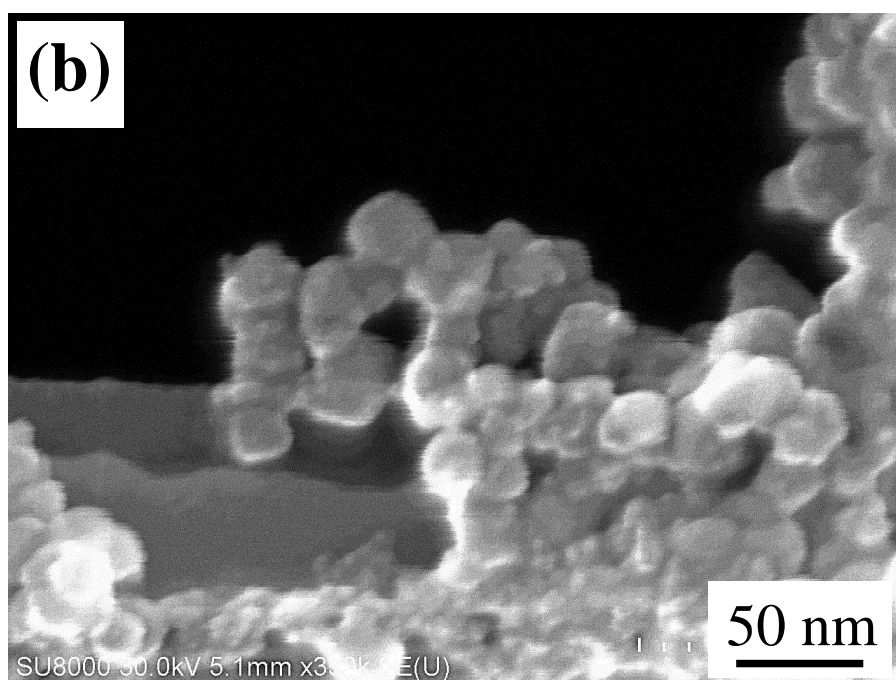
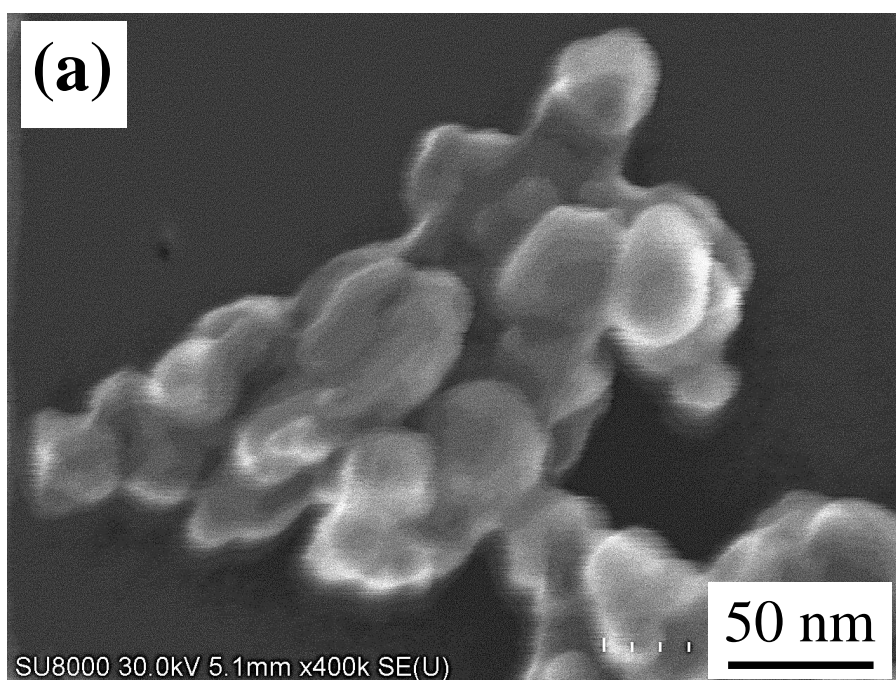


図 3-2 : Co フェライトナノ粒子の SEM 画像; (a)視野 1,(b)視野 2

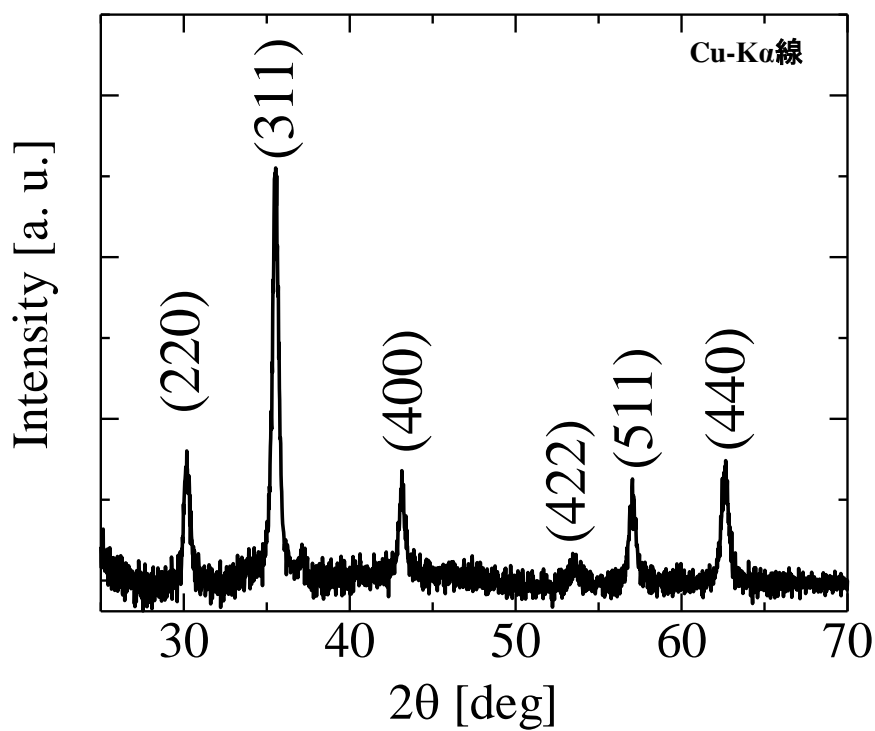


図 3-3 : Co フェライトナノ粒子粉末の XRD パターン

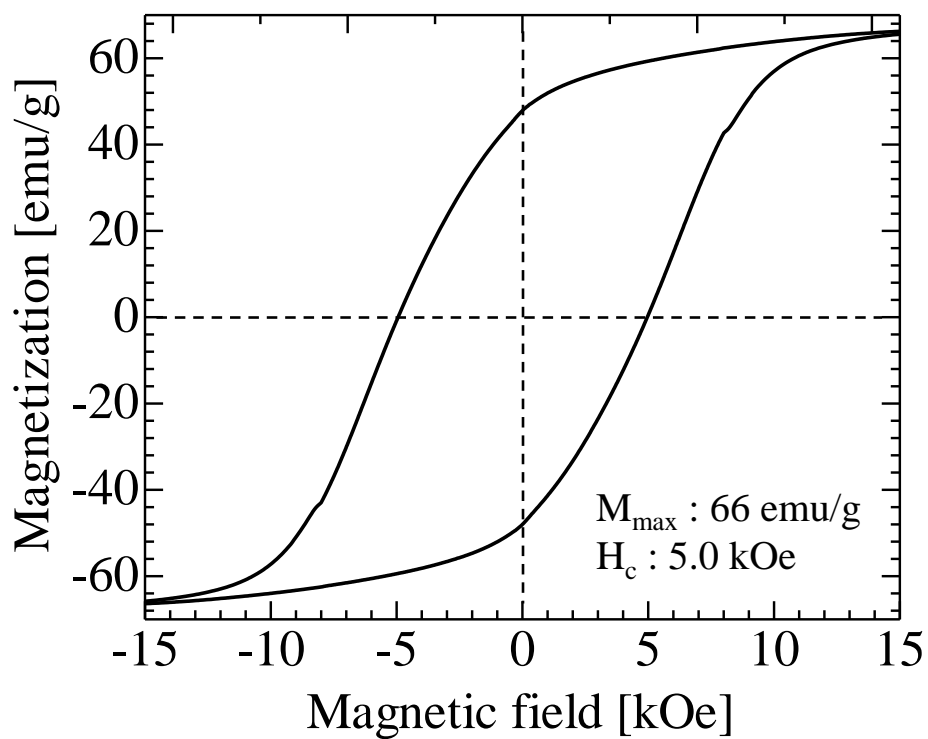


図 3-4 : Co フェライトナノ粒子粉末の M-H 曲線

に直流電圧 5 ~ 30 V を印加し、10 秒間 の Co フェライトナノ粒子の電気泳動堆積を行った。このとき、Co フェライトナノ粒子の表面は正に帯電しているため、直流電圧印加により陰極側に移動し Cu 基板に堆積する。作製したナノ粒子堆積膜の構造と磁気特性の評価として SEM による観察と振動試料型磁力計 (VSM) による磁気特性測定を行った。

3-2-2 Co フェライトナノ粒子堆積膜の構造と磁気特性

図 3-5 に作製した Co フェライトナノ粒子膜の SEM 画像を示す。印加電圧 5 V の低印加電圧条件で作製した膜は、第 2 章での検討の結果と同様にナノ粒子が堆積していない領域が多く存在していた。一方で、印加電圧 10 V 以上の高印加電圧により作製した膜は、どの膜においても Co フェライトナノ粒子が Cu 基板全面に堆積していた。また、図 3-6 に示す膜の高倍率画像では、10 ~ 40 nm の Co フェライトナノ粒子がランダムに堆積した様子が観察され、そのナノ粒子堆積膜中の Co フェライトナノ粒子間には無数の空隙が存在していた。

次に、図 3-7 に最大磁化により規格化した Co フェライトナノ粒子堆積膜(詳しい Co フェライトナノ粒子堆積膜の磁気特性は 3-3-2-2 号で説明する。)と Co フェライトナノ粒子粉末のそれぞれの M-H 曲線を示す。酸化物磁性であるフェライトは化学的安定性に優れた材料であるが、電気泳動堆積プロセスでの酸を用いた懸濁液の pH 調整などによる磁気特性の劣化が懸念される。しかしながら、Co フェライトナノ粒子堆積膜と Co フェライトナノ粒子粉末の規格化した M-H 曲線は概ね一致するものであり、本検討で用いた Co フェライトナノ粒子では、電気泳動堆積プロセスによる磁気特性の劣化は生じていないと考えられる。

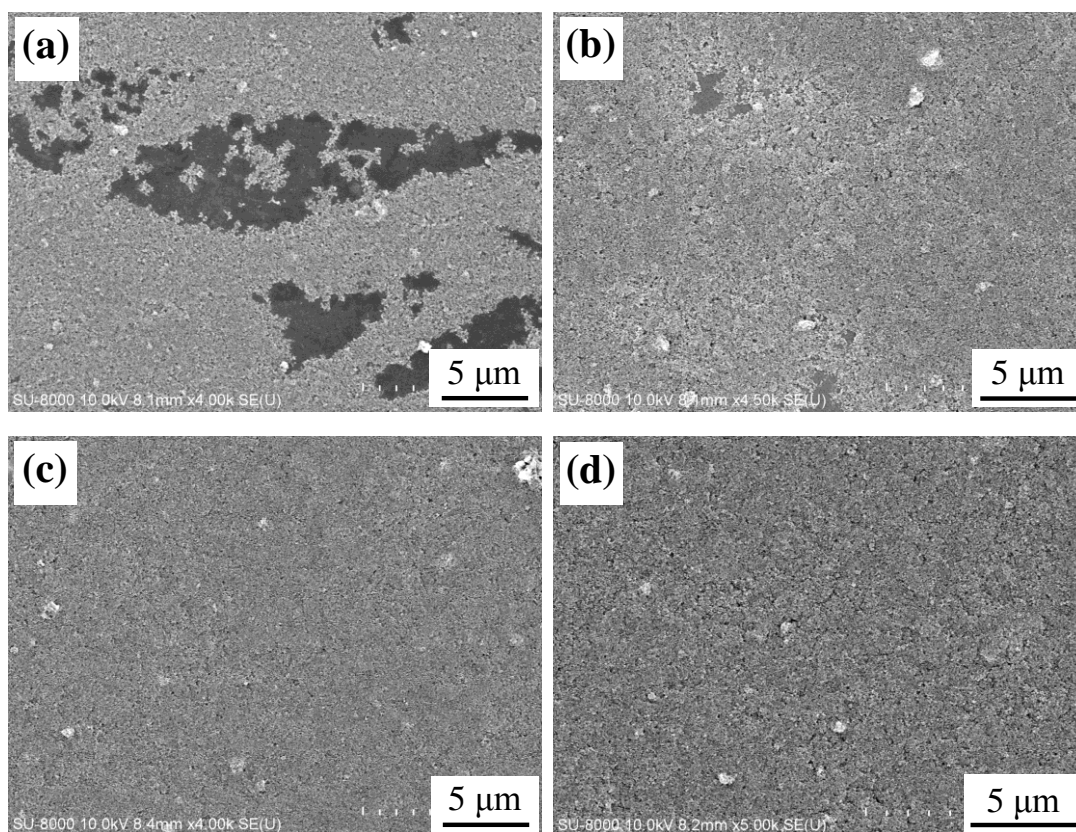


図 3-5 : Co フェライトナノ粒子堆積膜 SEM 画像;
印加電圧(a)5 V,(b)10 V,(c)20 V,(d)30 V

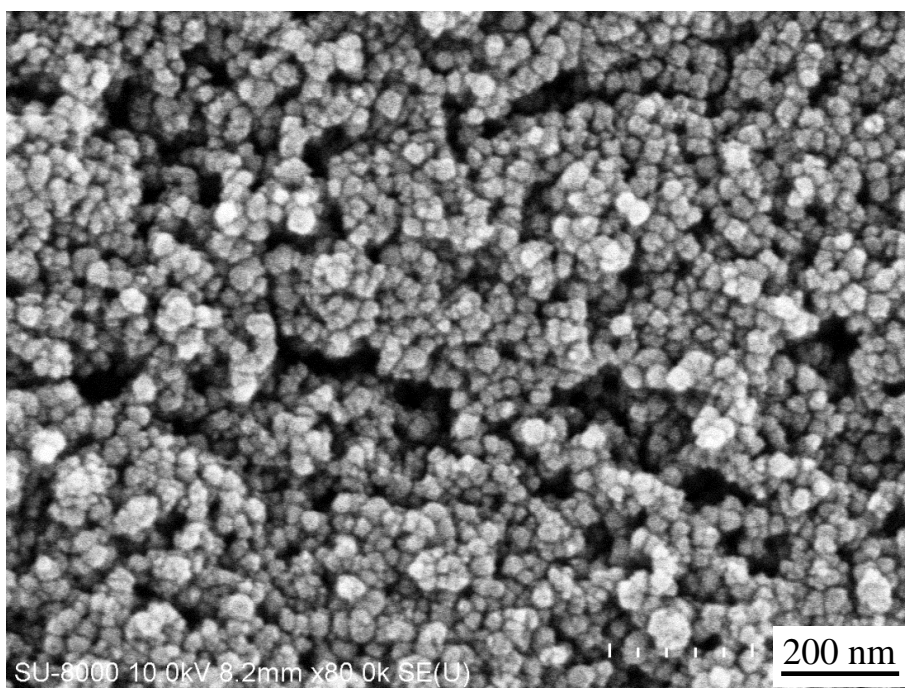


図 3-6 : Co フェライトナノ粒子堆積膜 SEM 高倍画像

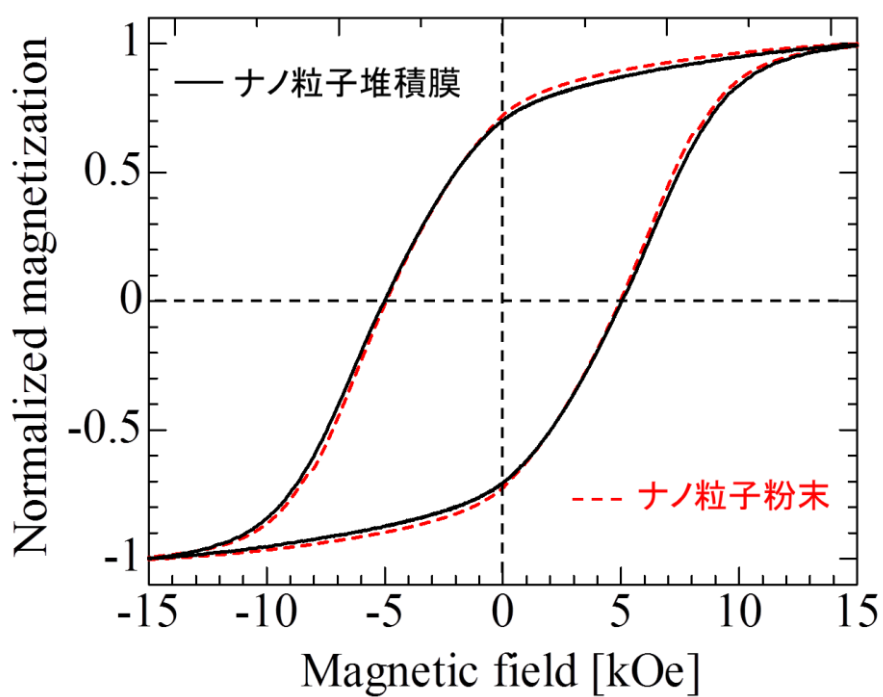


図 3-7 : Co フェライトナノ粒子粉末とナノ粒子堆積膜の M-H 曲線の比較

3-3 Co フェライトナノ粒子と Co 電析膜からなる

複合磁性膜の作製と評価

3-3-1 Co フェライトナノ粒子と Co の複合磁性膜の作製

複合磁性膜は、前章と同様に組み合わせ手法により複合膜を形成した後に、電析膜中に内包されなかったナノ粒子を超音波洗浄により除去する手順により作製した(図 2-12 参照)。はじめに、上述の条件で Co フェライトナノ粒子を印加電圧 30 V で 10 秒間の電気泳動堆積を行った。印加電圧 20 V 以下の条件で作製したナノ粒子堆積膜はナノ粒子の堆積量が充分でないため、低電圧では完全に、高電圧では一部が Co 電析膜中に覆われる状況であった。このため、本検討では印加電圧 30 V の条件で作製したナノ粒子堆積膜を用いた。次に、室温で乾燥させた Co フェライトナノ粒子堆積膜に Co の電析を行った。電極および電析浴は第 2 章で用いたものと同様のものを用いた。電析は -30 mA/cm^2 の定電流制御で行い、Co の析出量をクーロンメーターにより制御し、0.3 C の電析を陰極に取り付けた Co フェライトナノ粒子堆積膜に行った。最後に、Co 電析膜中に複合されなかった余分な Co フェライトナノ粒子を取り除くために作製した複合磁性膜の超音波洗浄を行った。作製した複合磁性膜の構造と磁気特性およびその膜に働く磁気相互作用の影響を評価するために、SEM による表面・断面観察、XRD による結晶構造解析、透過電子顕微鏡(TEM)による断面観察、VSM による磁気特性計測を行った。

3-3-2 Co フェライトナノ粒子と Co の複合磁性膜の評価

3-3-2-1 複合磁性膜の構造

複合磁性膜の XRD パターンおよび膜の原材料である Co フェライトナノ粒子と Co 電析膜の XRD パターンを図 3-8 示す。上述したように、Co フェライトナノ粒子はスピネル構造に由来するパターンを示す。また、Co 電析膜は fcc 構造に由来するパターンを示した。これらを複合した複合磁性膜は、Co フェライトナノ粒子のスピネル構造と Co 電析膜の fcc 構造および hcp 構造に由来するパターンを示した。よって、新規手法による Co フェライトナノ粒子と Co の複合体の形成に成功していると考えられる。また、無配向の Co は fcc 構造では(111)面の回折ピーク強度が最も強く、hcp 構造では(101)面の回折ピーク強度が最も強くなる。この fcc 構造と hcp 構造のそれぞれのピーク強度比を考慮すると、複合膜中の Co は fcc 構造と hcp 構造の結晶構造が混在している状態であると考えられる。

次に、複合磁性膜の表面および断面の SEM 画像を図 3-9 と図 3-10 にそれぞれ示す。また、Co フェライトナノ粒子堆積膜および Co 電析膜の SEM 断面画像を図 3-11 に示す。電気泳動堆積法により作製したナノ粒子堆積膜は、超音波洗浄により堆積基板から完全に剥離するが、複合磁性膜は超音波洗浄により堆積基板から剥離していないことから、Co が Co フェライトナノ粒子間のナノスケールの空隙に析出した複合構造を形成していると予測される。複合膜の表面画像では、Co ナノ粒子上に覆いかぶさり Co が析出している様子が観察された。一方、複合膜の断面画像では、無数の空隙の存在する Co フェライトナノ粒子堆積膜の断面や Co 電析膜の断面とは異なる様子が観察された。また、その複

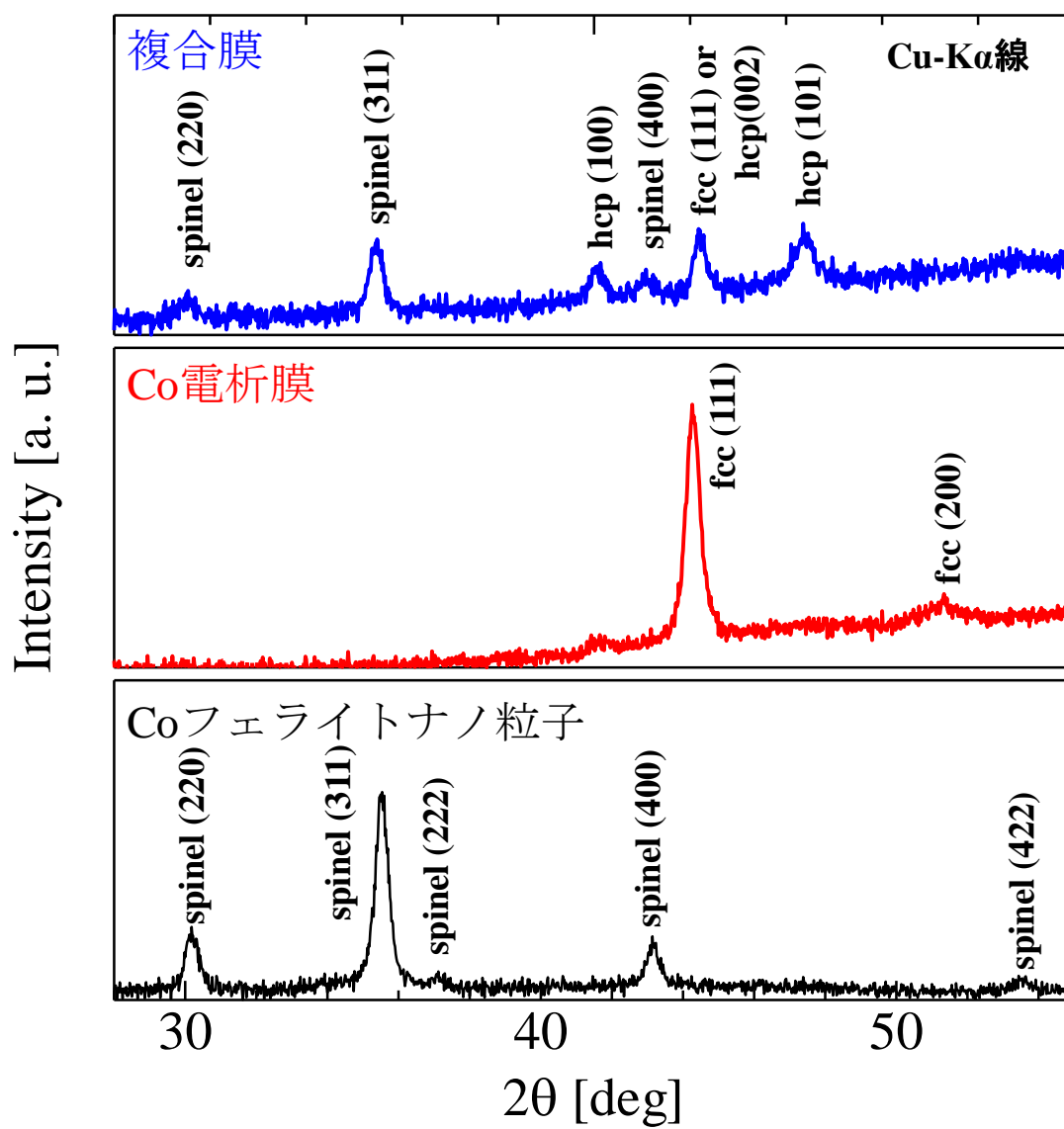


図 3-8 : 複合膜とその原材料の XRD パターン

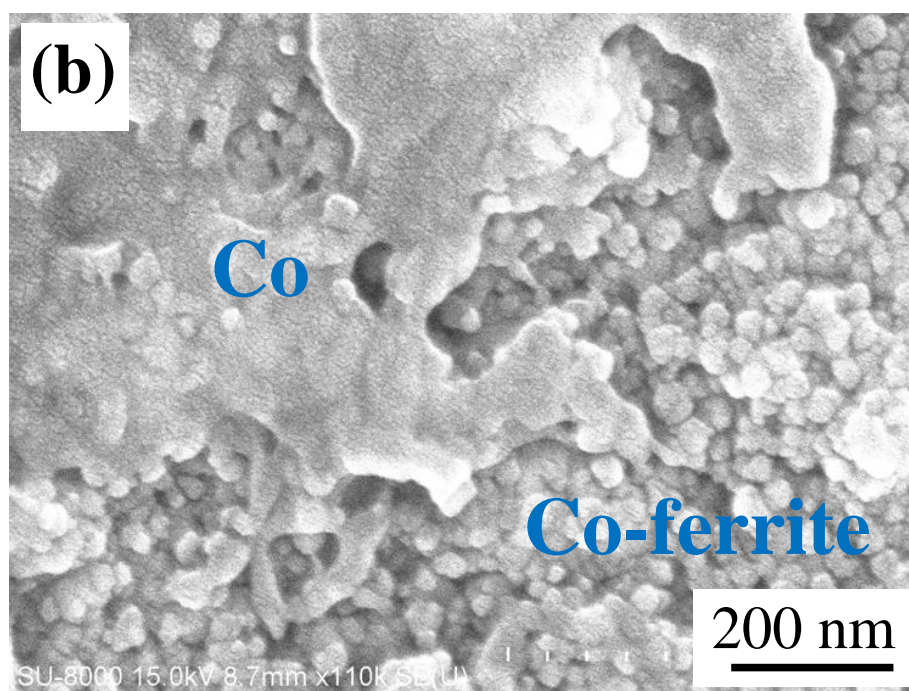
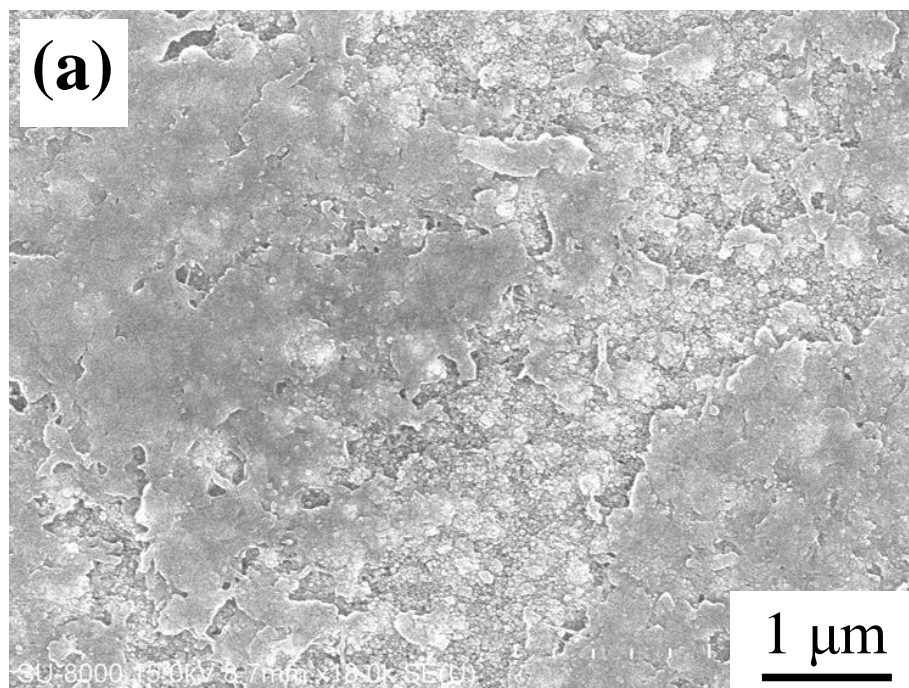


図 3-9 : 複合膜の表面 SEM 画像;(a)低倍,(b)高倍

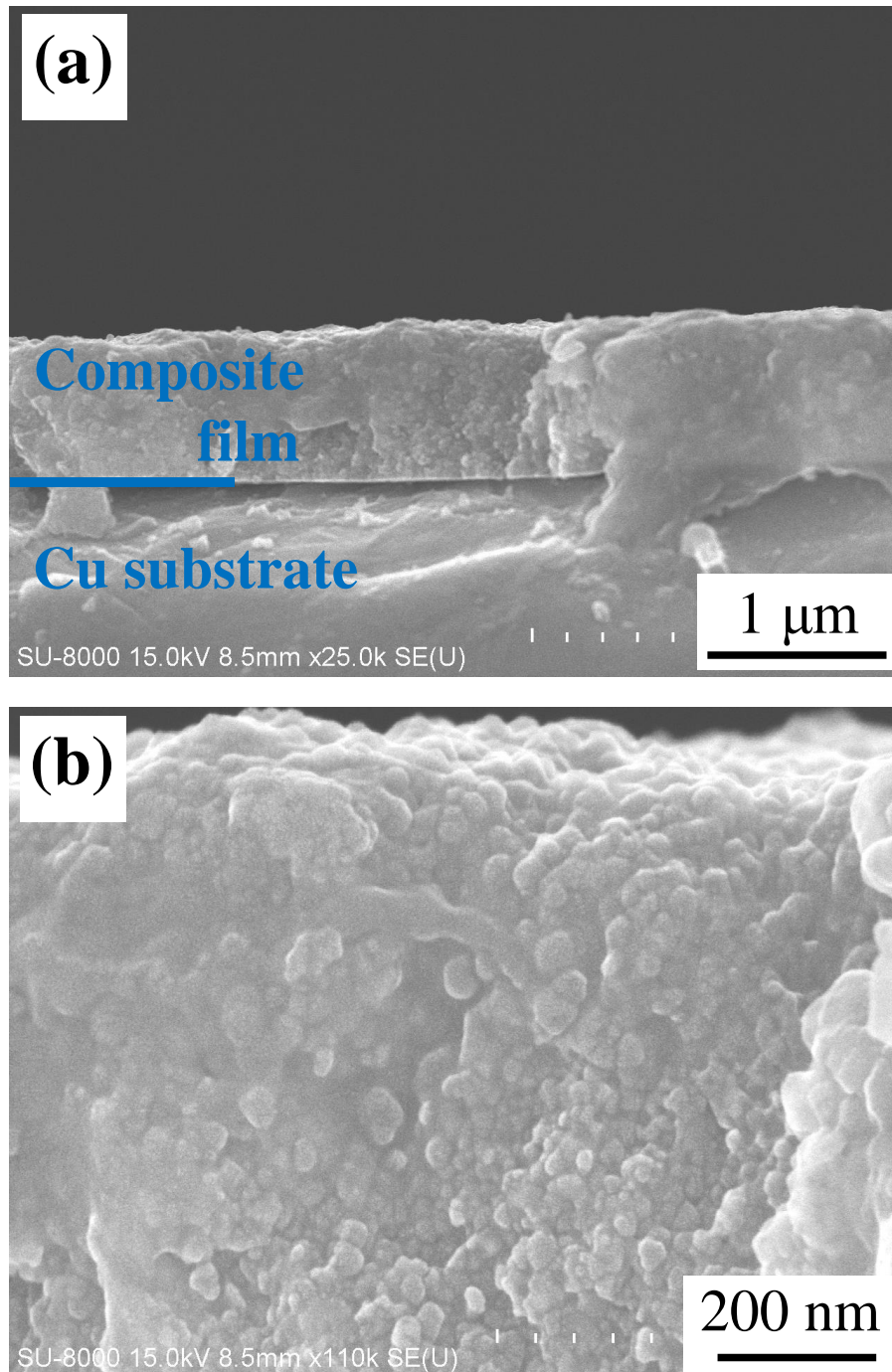


図 3-10 : 複合膜の断面 SEM 画像;(a)低倍,(b)高倍

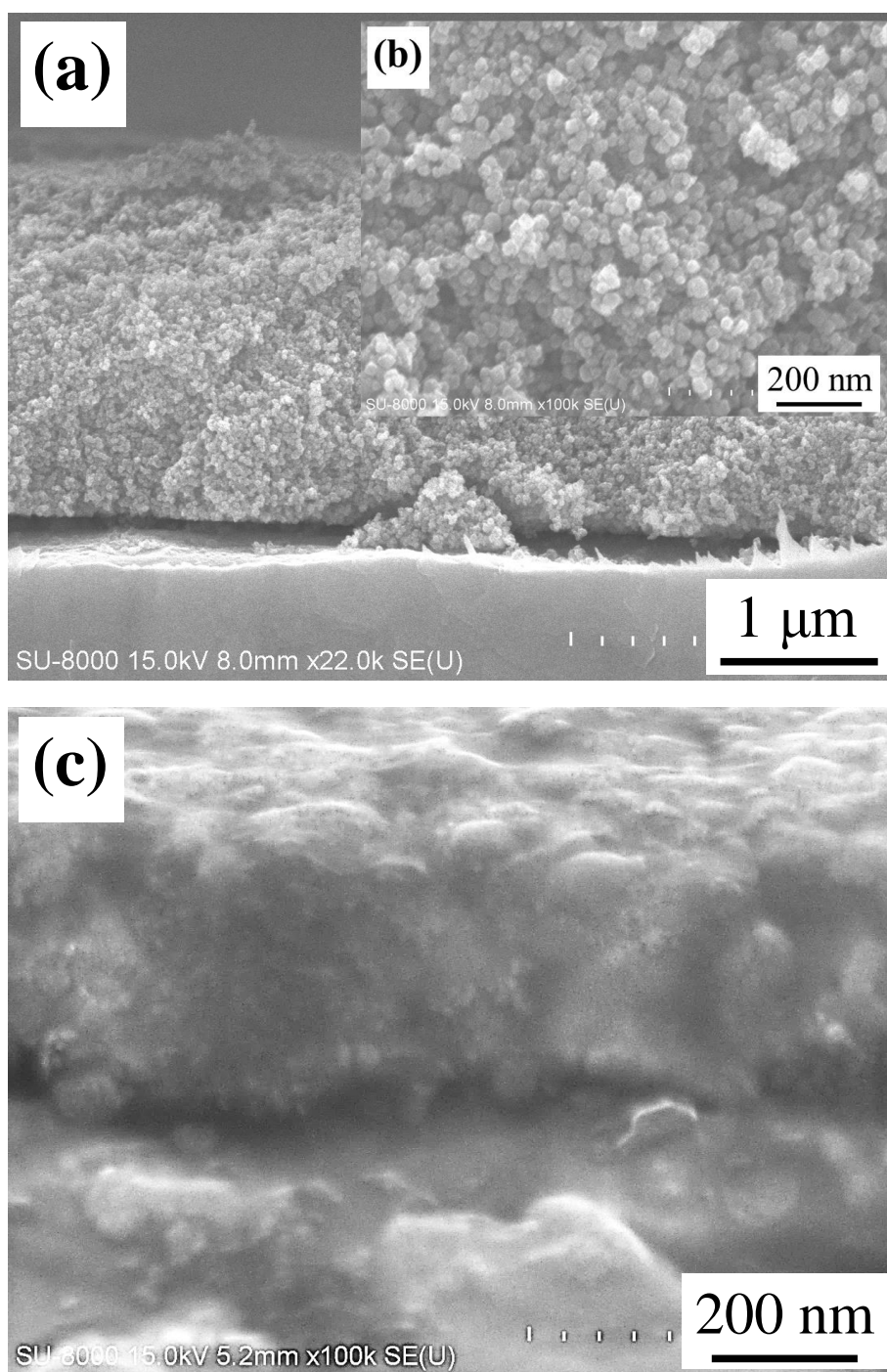


図 3-11 : Co フェライトナノ粒子堆積膜;(a)低倍,(b)高倍と
(c)Co 電析膜の断面 SEM 画像

合膜断面では Co が析出する際に Co フェライト粒子を押し上げながら析出し Cu 基板付近に偏析している様子や Co が Co フェライト粒子堆積膜上部のみに偏析している様子などは観察されず、SEM 画像から微細な複合構造を明確に判断することは難しいが、Co が Co フェライトナノ粒子間の空隙に析出したグラニュー構造のような複合構造を形成していると考えられる。

最後に、SEM 観察では複合構造を明確に観察することが困難であったことから、複合構造をより微細に観察ため行った複合膜の TEM 断面画像を図 3-12 に示す。図 3-12(a)に示す SEM 断面画像中の緑色の線で囲まれた部分を TEM 観察したものが図 3-12(b)である。TEM 観察における散乱コントラストを考えると、TEM 画像中では軽い元素である O を含む Co フェライトが白いコントラストとして観察され、O を含まない Co が黒いコントラストとして観察されることが考えられる。また、図 3-13 に示す白いコントラスト部と黒いコントラスト部のそれぞれにエネルギー分散型 X 線分光法(EDX)による点分析を行った結果においても、白いコントラスト部からは Co と Fe に由来するピークが観察され、黒いコントラスト部からは Co のみのピークが観察されることから、TEM 画像中の白いコントラスト部が Co フェライトであり、黒いコントラスト部が Co であると言える。TEM 画像では、SEM 画像から予測されたような粒径 10 ~ 40 nm の Co フェライトナノ粒子の粒間の空隙中に Co が析出している複合構造が明確に観察された。また、Co フェライトと Co は概ね 1 : 1 の割合で複合されている状態であった。その複合構造は緻密なものであるが、ナノスケールでは Co フェライトナノ粒子は Co 電析膜中に均一に分散した構造ではなく、Co フェライトナノ粒子と Co 共に偏在した部分が存在していた。この偏在部の存在は、Co フェライトナノ粒子堆積膜の堆積構造に由来するものであると考えられる。本検討で用いた

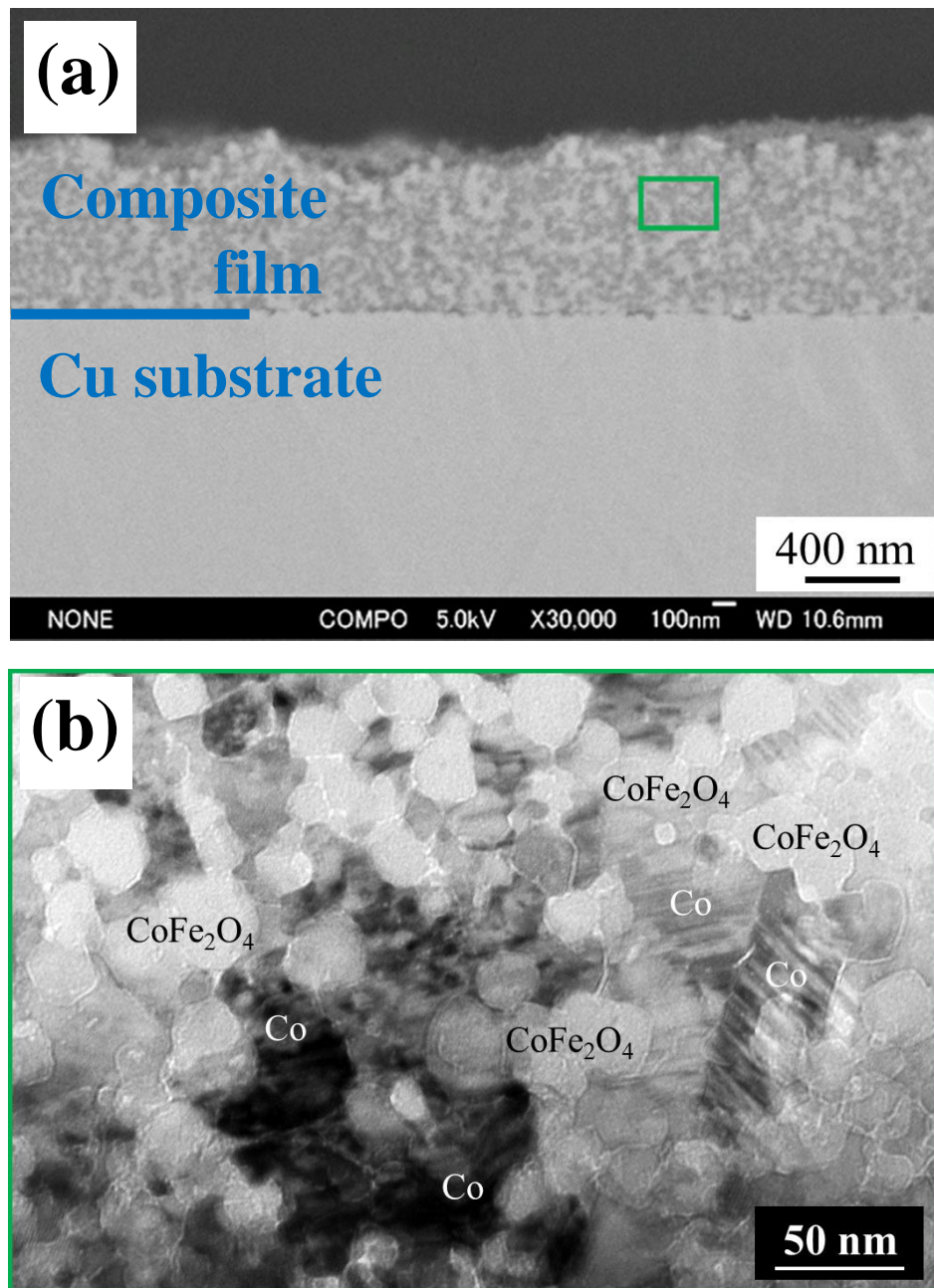


図 3-12 : 複合膜の断面(a)SEM 画像,(b) TEM 画像

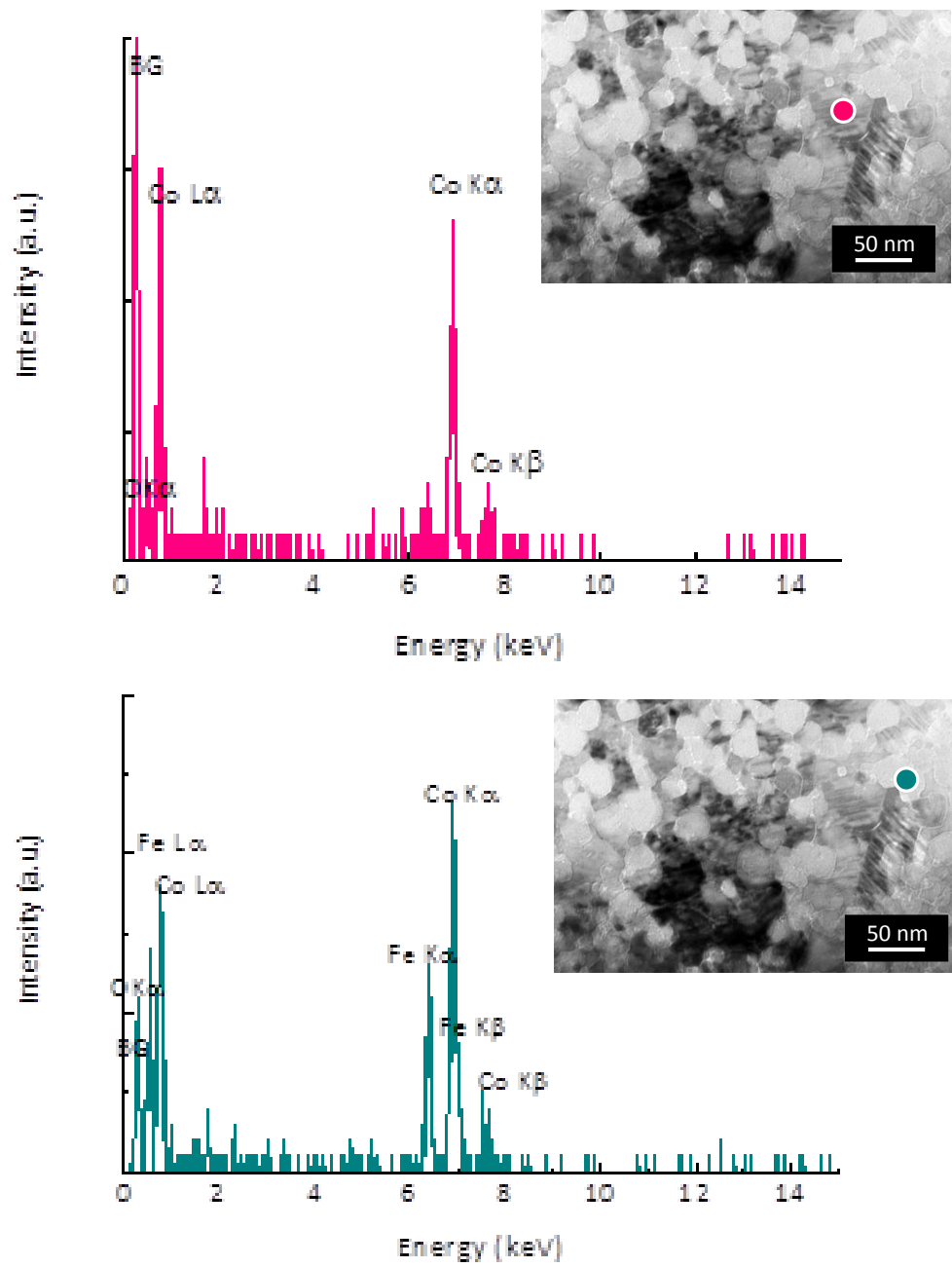


圖 3-13：EDX 点分析結果

Co フェライトナノ粒子は、粒径分散が大きいため、図 3-6 や図 3-11(a),(b)に示すように電気泳動堆積法により形成されるナノ粒子堆積構造はランダム構造である。また、ナノ粒子堆積膜を乾燥させた際に粒子の凝集が生じていると考えられる。このため、ナノ粒子堆積膜中の空隙の大きさが不均一であることや膜中にナノ粒子の凝集体が形成されることにより、複合膜中に Co フェライトナノ粒子と Co 共に偏在した部分が形成されたと考えられる。

3-3-2-2 複合磁性膜の磁気特性

はじめに、複合磁性膜の原材料である Co フェライトナノ粒子堆積膜と Co 電析膜の M-H 曲線を図 3-14 に示す。Co フェライトナノ粒子堆積膜と Co 電析膜の膜厚は、それぞれ 2.5 μm と 0.4 μm であった。Co フェライトナノ粒子堆積膜の保磁力は 5.2 kOe、最大磁化は 155 emu/cc であった。この Co フェライトナノ粒子堆積膜の単位体積当たりの磁化は、バルク体の飽和磁化値 425 emu/cc[18] と比べおよそ 1/3 倍の値である。また、Co フェライトナノ粒子の単位重さ当たりの最大磁化は 66 emu/g であり、この値がバルク体の飽和磁化 80 emu/g[18] と比べおよそ 3/4 倍の値であることを考慮すると、ナノ粒子堆積膜の密度はバルク体の 1/2 倍程度であると考えられる。このことから、Co フェライトナノ粒子堆積膜中には多くの空隙が存在していることがわかる。一方、Co 電析膜は軟磁気特性を示し、保磁力は 20 Oe、飽和磁化は 1430 emu/cc であった。

次に、複合磁性膜の M-H 曲線を図 3-15 に示す。複合膜の膜厚は 0.94 μm 、保磁力は 840 Oe (Co フェライトナノ粒子堆積膜のおよそ 1/6 倍)、最大磁化は 690 emu/cc (Co 電析膜のおよそ 1/2 倍、Co フェライトナノ粒子堆積膜のおよそ 4.5 倍) であった。また、M-H 曲線は Co フェライトの磁気特性と Co の磁気特性が

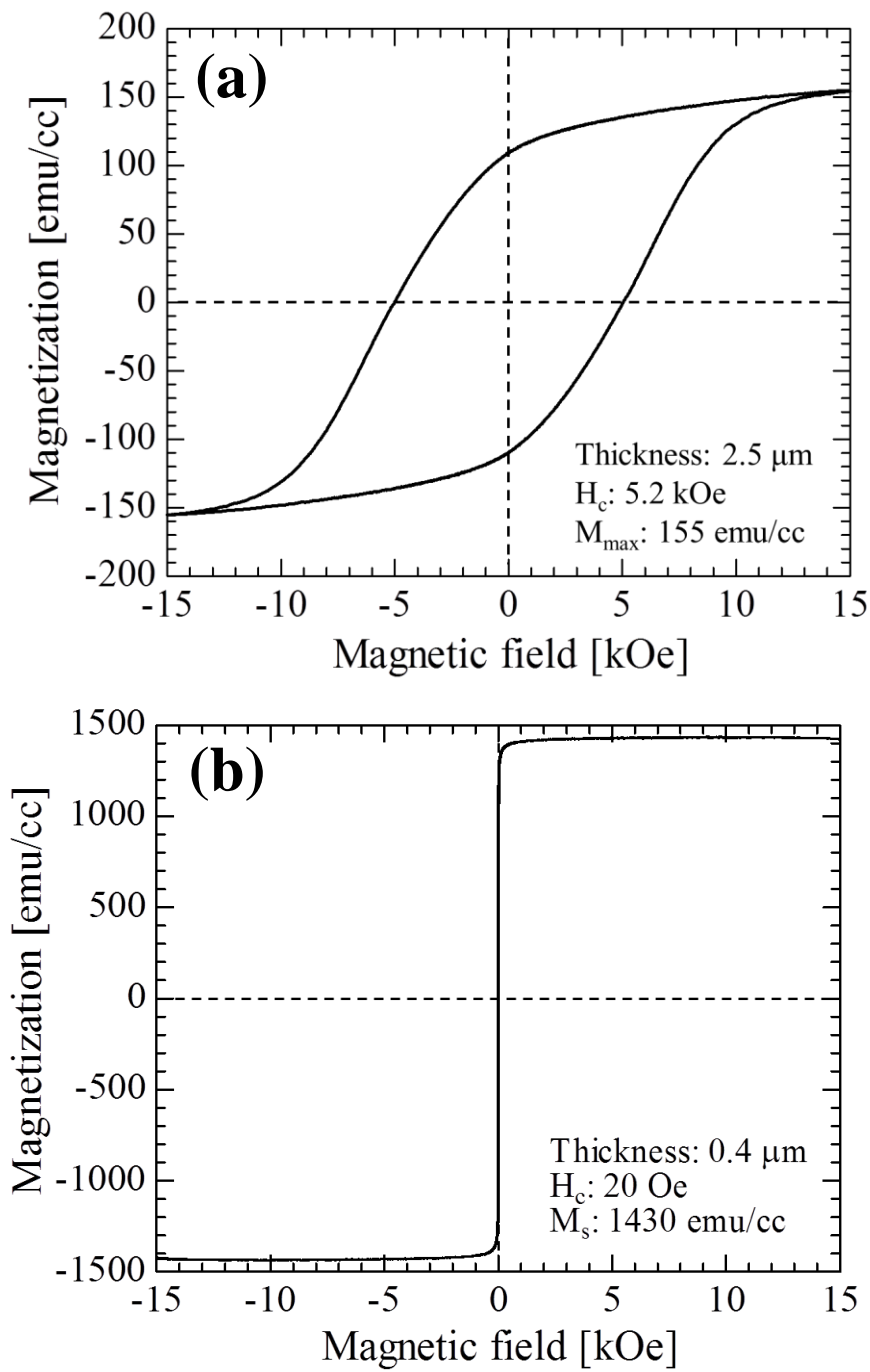


図 3-14 : 複合した原材料の M-H 曲線;
 (a)Co フェライトナノ粒子堆積膜,(b)Co 電析膜

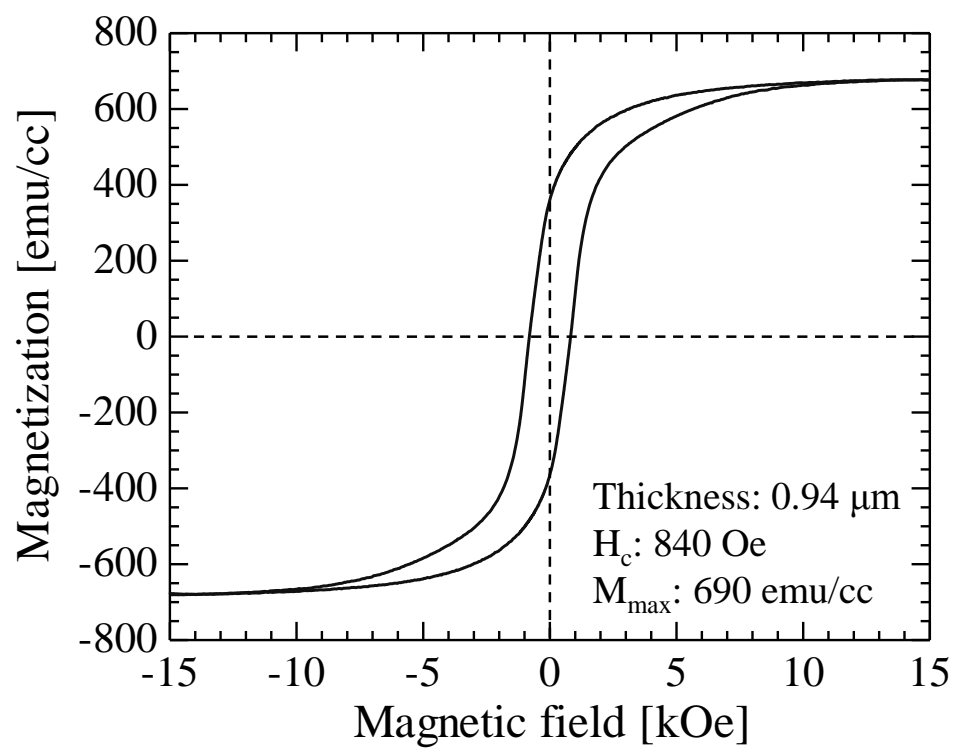


図 3-15 : 複合膜の M-H 曲線

分離した形状ではなく磁氣的に单相状の形状であった。一方、超音波洗浄を行わず表層に Co フェライトナノ粒子が過剰に堆積した複合膜や、印加電圧 5 V で作製したナノ粒子堆積膜を用いた表層に Co が過剰に析出した複合膜では、図 3-16 に示すように膜の M-H 曲線は单相状の形状にはならず、Co フェライトナノ粒子や Co が過剰に偏在する領域があるため、Co フェライトの磁気特性と Co の磁気特性が分離したような形状であった。よって、膜の TEM 画像から観察された Co フェライトナノ粒子と Co の緻密な複合構造の形成が、M-H 曲線の磁氣的に单相状の振舞いにつながったと考えられる。

さらに、複合磁性膜中の Co フェライトナノ粒子と Co の複合構造の均一性を評価するために、0.3 μm 径のアルミナ溶液により複合膜の表面を研磨し、研磨前後の膜の磁気特性を比較した。図 3-17 に研磨後の複合膜の SEM 表面・断面画像を示す。複合磁性膜表面の凹凸が研磨され、平らになっている様子が観察された。また、研磨後の複合膜の膜厚はおよそ 600 nm であり、研磨前の膜厚の概ね 2/3 倍であることから、この研磨により複合膜のおおよそ 1/3 が研磨されている。図 3-18 に研磨前後の複合磁性膜の M-H 曲線を示す。研磨後の複合磁性膜の最大磁化値は研磨前比べ概ね 1/3 減少しており、研磨により複合膜のおおよそ 1/3 が研磨されていると見積もった SEM 観察結果と一致するものであった。また、研磨後の複合膜の M-H 曲線は、研磨前の膜と同様に磁氣的に单相状の形状であり、最大磁化で規格化した M-H 曲線は研磨前後で概ね同じ形状となった。したがって、膜の TEM 画像から観察された Co フェライトナノ粒子と Co の緻密な複合構造は、膜全体で概ね均一に形成されていると考えられる。

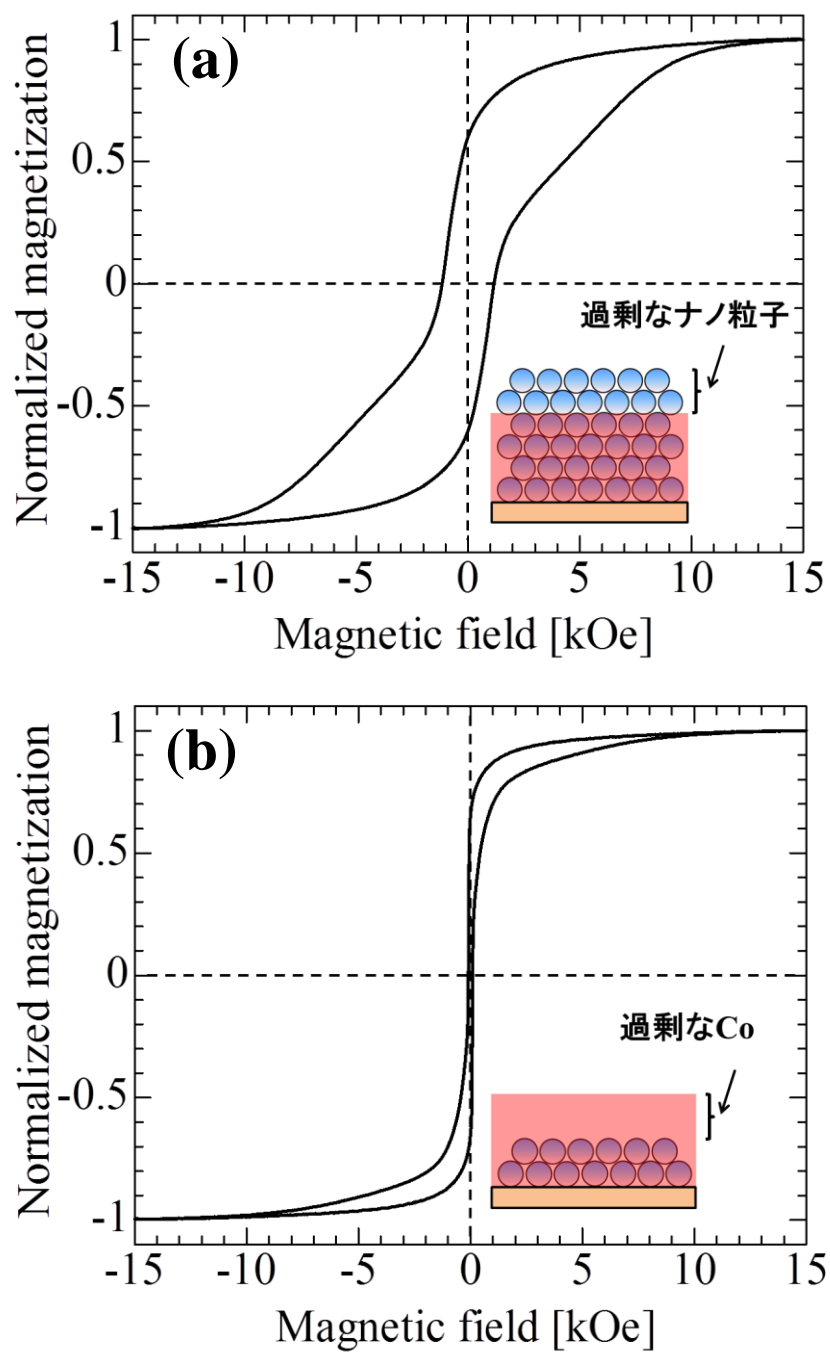


図 3-16 : (a)Co フェライトナノ粒子が過剰に堆積した複合膜の M-H 曲線,(b)Co が過剰に堆積した複合膜の M-H 曲線

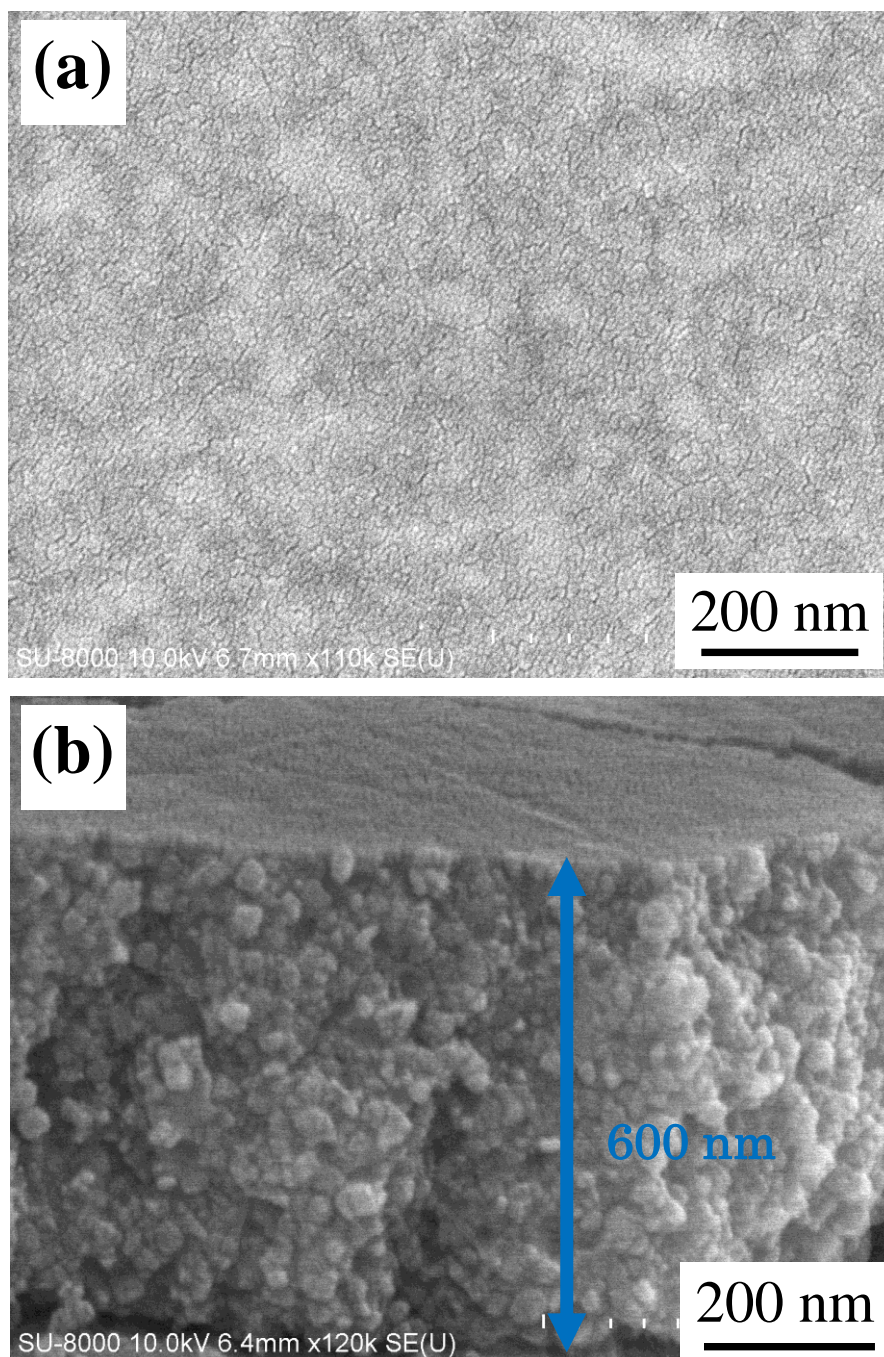


図 3-16 : 研磨後の複合膜の SEM 画像;(a)表面(b)断面

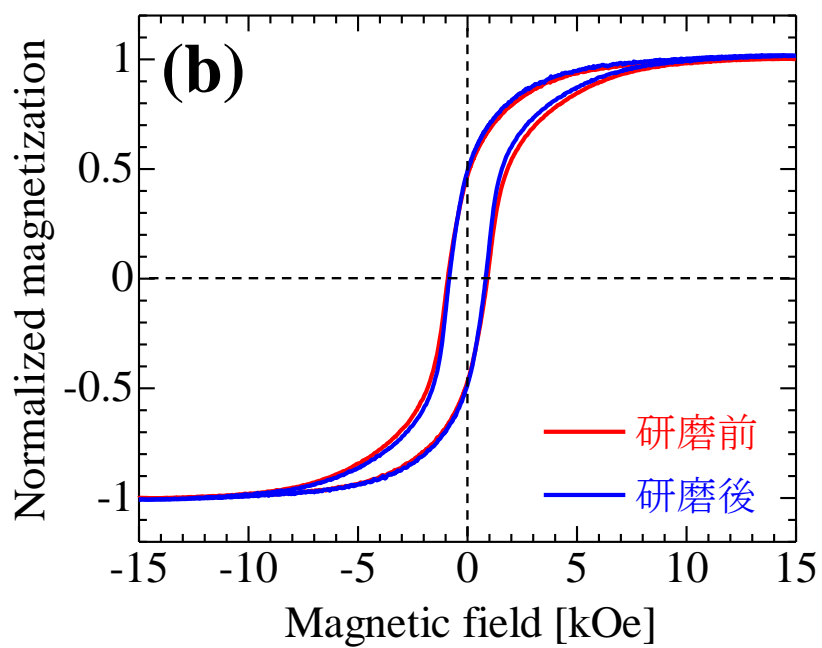
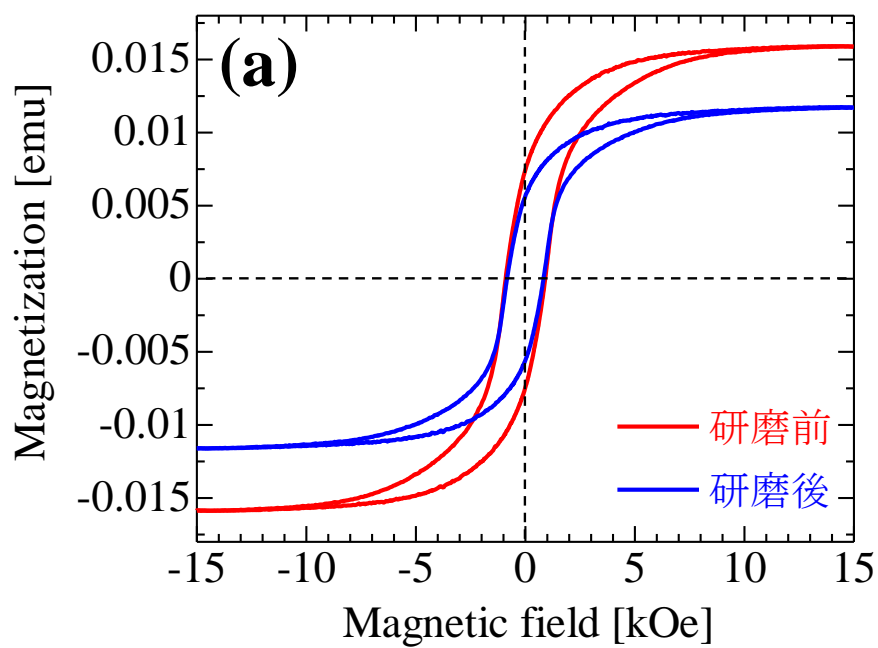


図 3-16：複合膜の M-H 曲線の研磨前後での比較;
(a)規格化前,(b)規格化後

3-3-2-3 粒間に働く相互作用に関する考察

上述したように複合磁性膜の M-H 曲線は磁氣的に单相状の振舞いを示した。この複合膜中の Co フェライトナノ粒子と Co の複合割合を下記の 2 つの仮定を用いて見積もると Co フェライトナノ粒子 : Co はおよそ 3 : 2 であった。

1. 複合磁性膜中の Co の析出量はクーロンメーターにより制御されているので、複合磁性膜にも Co 単体の電析膜と同じ量の Co が電析されている。
2. 複合磁性膜の体積は Co フェライトナノ粒子と Co の体積の和である(膜中に空隙などは存在していない)。

算出した複合割合は、TEM 画像や Co フェライトナノ粒子堆積膜の密度から推測されるものと概ね一致するものであり、この複合割合を用いて複合磁性膜の最大磁化値を見積もるとおよそ 670 emu/cc となり、実測値 690 emu/cc とも概ね等しい値であることから、算出した複合割合は概ね正しい値であると考えられる。この複合割合を用いて、Co フェライトナノ粒子堆積膜と Co 電析膜の M-H 曲線の単純な和を取った曲線を図 3-19 に示す。この単純な和を取った M-H 曲線は、外部磁界が Co 電析膜の保磁力である 20 Oe 付近で磁化が急激に反転するものであり、実測した複合膜の M-H 曲線とは大きく異なるものであった。したがって、作製した複合膜の磁気特性は複合した Co フェライトナノ粒子と Co の磁気特性の単純な和になっておらず、緻密な複合構造を形成することにより Co フェライトと Co の粒間に磁気相互作用が働いた磁気特性になっていると考えられる。Co フェライトナノ粒子は交換相互作用が働きにくい材料であることから、膜に働く相互作用は静磁気相互作用が支配的であると考えられる。

また、Co がナノスケールの粒子間の空隙に析出しているため、静磁気相互作用だけでなく複合膜中の Co の析出形状が膜の M-H 曲線の振舞いに影響を与え

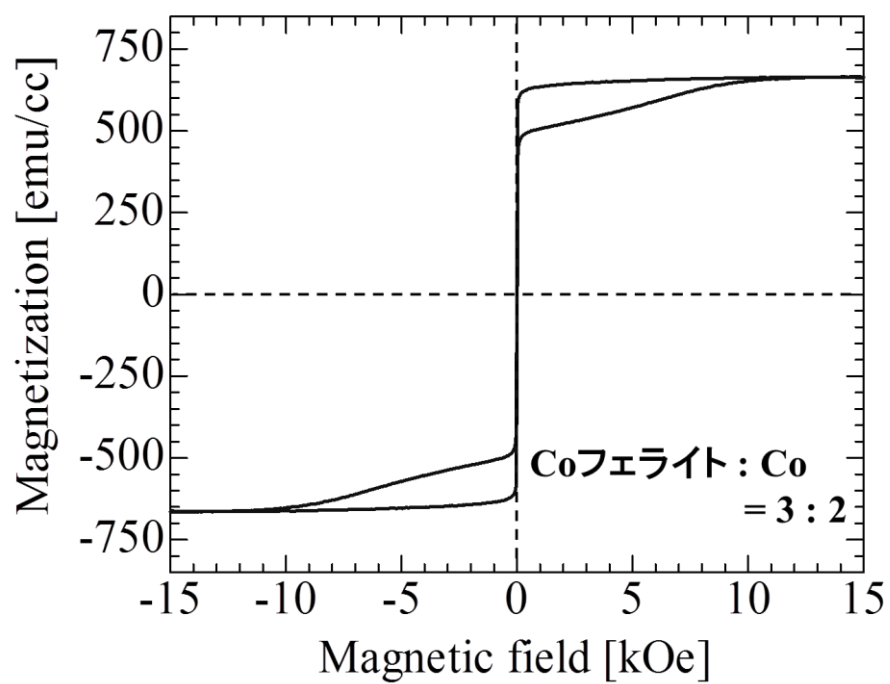


図 3-19 : 複合割合から算出した複合膜の M-H 曲線

ていることも考えられる。この膜中の Co の形状が磁気特性に与える影響を検討するために、本研究で使用した Co フェライトナノ粒子の粒径に近い SiO₂ ナノ粒子(18 ~ 82 nm)を用いて Co 電析膜との複合膜の作製し、その膜の磁気特性の評価を行った。SEM による膜の断面観察を行った結果、図 3-20 に示すように SiO₂ ナノ粒子間の空間に Co が析出した複合構造が観察され、複合体が形成されていることを確認した。図 3-21 に示すように複合膜の M-H 曲線は、Co 電析膜単体の曲線とは異なる形状を示した。膜の保磁力は Co 電析膜単体の 20 Oe から 300 Oe と増加した。また、Co 電析膜単体のように外部磁場が保磁力付近の値で急激に磁化が反転するものではなかった。しかしながら、膜の M-H 曲線は、Co フェライトナノ粒子と Co からなる複合膜の曲線の形状とも異なるものであり、保磁力も複合膜中の Co 形状により 840 Oe まで増加しない。したがって、複合膜中の Co 形状のみの影響により Co フェライトナノ粒子と Co の複合膜の M-H 曲線が磁氣的に单相状になることはなく、緻密な複合構造の形成による Co フェライトナノ粒子と Co の粒間の静磁気相互作用の働きが、M-H 曲線の振舞いに大きく影響していると考えられる。

3-4 まとめ

本章では、新規手法を磁気機能性ナノ複合材料形成に応用するための初期的な検討として、磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜に働く磁気相互作用の影響を評価することを目的に、Co フェライトナノ粒子(10 ~ 40 nm) と Co 電析膜を用いた酸化物磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の作製と、その膜の複合構造と磁気特性の評価を行った。作製した複合膜の断面画像から、Co フェライトナノ粒子の粒間の空隙中に Co が析出したグラニューラ構造のような複

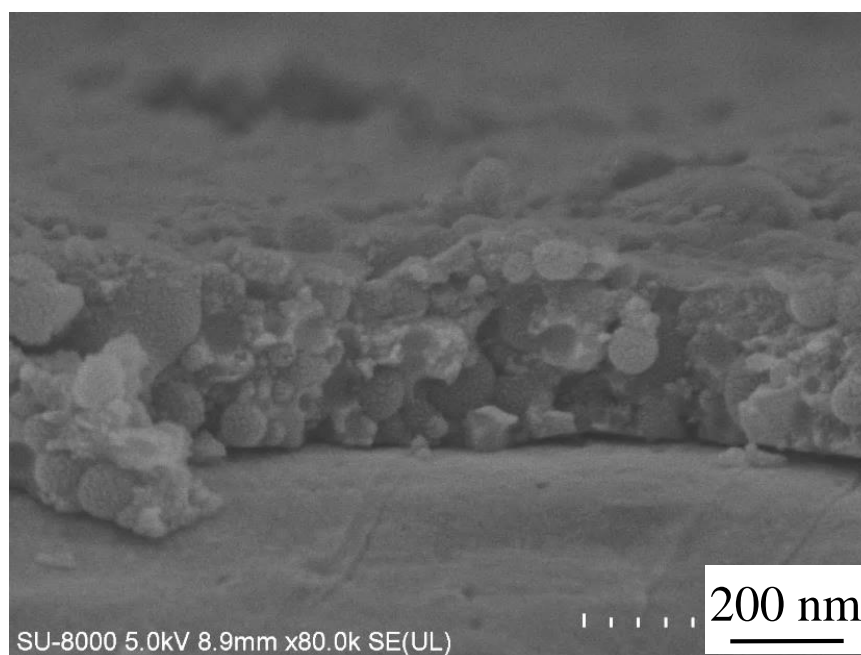


図 3-20 : SiO₂ ナノ粒子(18-82 nm)と Co の複合膜の断面 SEM 観察

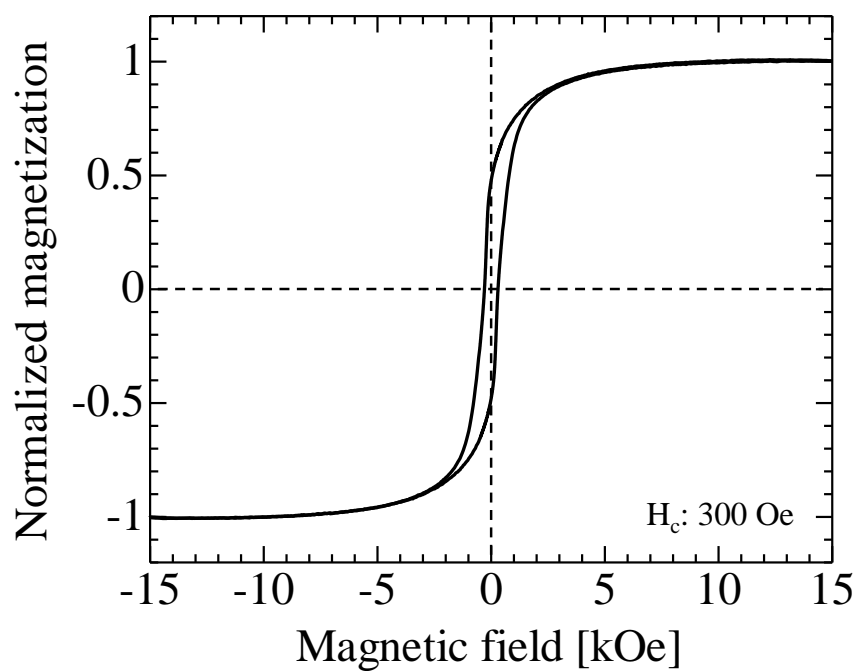


図 3-21 : SiO₂ ナノ粒子(18-82 nm)と Co の複合膜の M-H 曲線

合構造が観察され、酸化物磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の形成を確認した。その Co フェライトナノ粒子と Co からなる複合構造は、Co フェライトナノ粒子と Co の粒間に静磁気相互作用が働き、膜の **M-H** 曲線が磁氣的に单相状の形状を示すような緻密な構造であることが明らかとなった。

参考文献

- [1] K. Ikeda, T. Suzuki and T. Sato : *IEEE Trans. Magn.*, **45**, 4290 (2009).
- [2] Y. Shimada, M. Yamaguchi, S. Okamoto, O. Kitakami, G. W. Qin and K. Oikawa :
J. Magn. Soc. Jpn., **30**, 540 (2006).
- [3] E. F. Kneller and R. Hawing : *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3588 (1991).
- [4] R. Skomski and J. M. D. Coey : *Phys. Rev. B*, **48**, 15812 (1993).
- [5] T. Yanai, T. Shimokawa, Y. Watanabe, T. Ohgai, M. Nakano, K. Suzuki and H. Fukunaga : *J. Appl. Phys.*, **115**, 17A325 (2014).
- [6] T. Yanai, K. Shiraishi, Y. Watanabe, T. Ohgai, M. Nakano, K. Suzuki and H. Fukunaga : *J. Appl. Phys.*, **117**, 17A925 (2015).
- [7] O. D. Oniku, B. Qi and D. P. Arnold : *J. Appl. Phys.*, **115**, 17E521 (2014).
- [8] K. Leistner, J. Thomas, H. Schlorb, M. Weisheit, L. Schultz and S. Fahler : *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 3498 (2004).
- [9] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser : *Science*, **287**, 1989 (2000).
- [10] G. S. Chaubey, C. Barcena, N. Poudyal, C. Rong, J. Gao, S. Sun and J. P. Liu : *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7214 (2007).
- [11] H. Kura, M. Takahashi and T. Ogawa : *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5835 (2010).
- [12] M. V. Kovalenko, M. I. Bodnarchuk, R. T. Lechner, G. Hesser, F. Schaffler and W. Heiss : *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6352 (2007).
- [13] S. Hashi, Y. Tokunaga, S. Yanase, Y. Okazaki, O. Sakurada, K. Nishimura and M. Inoue : *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 2796 (2004).
- [14] A. J. Krejci, I. G. Juan and J. H. Dickerson : *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3611

(2011).

- [15] A. J. Krejci, A. M. Garcia, V. H. Pham, S. Sun and J. H. Dickerson : *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D3036 (2015).
- [16] N. Fukamachi, N. Tezuka and S. Sugimoto : *J. Japan Inst. Metals*, **74**, 345 (2010).
- [17] H. Yamamoto, H. Nishio and N. Yoshida : *J. Magn. Soc. Jpn.*, **28**, 102 (2004).
- [18] B. D. Cullity, C. D. Grahnan : INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS
Second Edition, Wiley-IEEE Press (2009).

第 4 章

金属磁性ナノ粒子を用いた 複合磁性膜の形成

4-1 はじめに

第 3 章では、新規手法により形成した酸化物磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合体は、複合した材料間に静磁気相互作用が働き、**M-H** 曲線が磁氣的に单相状に振舞うような緻密な複合構造を形成していることが明らかとなった。このような緻密な複合構造を持つ複合磁性体を形成できる新規手法は、ナノコンポジット磁石のような磁気機能性ナノ複合材料の形成手法に応用できる可能性が高いと考えられる。ナノコンポジット磁石とは、大きな飽和磁化を持つソフト磁性体と大きな結晶磁気異方性を持つハード磁性体をナノメートルオーダーで複合し交換相互作用を働かせることで高性能永久磁石を実現するものである[1,2]。ナノコンポジット磁石の形成では、第 3 章で用いた交換相互作用が働きにくい酸化物磁性ナノ粒子ではなく、交換相互作用が働きやすく磁気特性にも優れた金属磁性ナノ粒子を用いることが望まれる。しかしながら、新規手法による金属磁性ナノ粒子を用いた複合膜の形成には表面電位制御に難点がある。第 2 章で説明したように電気泳動堆積法では、溶液中の酸化物粒子が OH 基を持つことを利用し、溶液の pH 制御による粒子の表面電位を制御しているが、金属粒子は OH 基を持たないため溶液の pH 制御のみによる表面電位制御は困

難であると考えられる。本研究では金属粒子の表面電位を制御する方法として、第 2 章でも用いた帯電性表面修飾剤を応用することを考えた。しかしながら、金属ナノ粒子の電気泳動堆積および電析膜との複合化に関する報告が乏しいため、新規手法による金属磁性ナノ粒子を用いた複合磁性膜作製に関する検討が必要である。

このため本章では、新規手法をナノコンポジット磁石形成手法への応用を目指した検討として、金属磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の形成およびその膜の複合構造と磁気特性の評価することを目的とした。はじめに、表面修飾技術を利用した新規手法による金属ナノ粒子を内包した複合磁性膜作製に関する初期検討として、Au ナノ粒子(平均粒径:10 nm)と Co 電析膜を用いた検討を行った。次に、ナノコンポジット磁石形成手法への応用を考慮した材料を選択し、ソフト磁性体である Fe-Co ナノ粒子(平均粒径:15 nm)とハード磁性体である $L1_0$ Fe-Pt 電析膜からなる複合磁性膜を作製し、膜の構造観察および磁気特性測定から、その複合構造と磁気特性の評価を行った。高飽和磁化を持つソフト磁性体と高結晶磁気異方性を持つハード磁性体を複合することがナノコンポジット磁石形成には適している。このため、高飽和磁化(2.4 T)を持つ Fe-Co ナノ粒子と高結晶磁気異方性($6.6 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3$)を持つ $L1_0$ Fe-Pt の複合によりナノコンポジット磁石が実現される可能性は高いと言える。

4-2 ナノコンポジット磁石

上述したようにナノコンポジット磁石とは、大きな飽和磁化を持つソフト磁性体と大きな結晶磁気異方性を持つハード磁性体をナノメートルオーダーで複合化したもので、両磁性相間に強い交換相互作用が働くことで高いハード磁

気特性を実現するものである。図 4-1 に示すように、ソフト磁性体とハード磁性体のマクロなコンポジットでは、ソフト磁性体とハード磁性体がそれぞれ独立に磁化反転するため磁化曲線は 2 段になり磁石として機能しないが、数十 nm とされる交換結合長程度のナノコンポジット組織を形成することで、系全体が単相の磁石のように振る舞うようになる。高性能なナノコンポジット磁石を実現するためには、ソフト磁性体とハード磁性体の複合構造を微細に制御することが重要である。

ナノコンポジット磁石に関する最初の理論的取り扱い **Kneller** らにより行われた[1]。**Kneller** らは、ソフト磁性相とハード磁性相が交互に並んだ 1 次元モデルを用いて、ソフト磁性相とハード磁性相によって得られる磁気特性を検討し、ソフト磁性相の最適な厚み b_{cs} が下記の式で与えられるとした。

$$b_{cs} \simeq \pi(A_S/2K_H)^{1/2}$$

ここで、 A_S はソフト磁性相の交換スティフネス定数であり、 K_H はハード磁性相の磁気異方性定数である。ハード磁性相の最適な厚み b_{ch} もソフト磁性相の最適な厚み b_{cs} とほぼ同じとし、 A_S と K_H の代表的な値としてそれぞれ 10^{-11} J/m^3 と $2 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ を用いると $b_{ch} \simeq b_{cs} \simeq 5 \text{ nm}$ になるとした。そして、図 4-2 に示すような半径 b_{ch} の球形をしたハード磁性体がソフト磁性相中に周期的に埋め込まれた構造をナノコンポジット磁石の最適な構造とした。また、**Skomski** らは、ハード磁性相中に直径 D のソフト磁性相が埋め込まれ、ハード磁性相と交換結合している場合の核発生磁界 H_N を解析的に計算し、 D がハード磁性相の磁壁幅 δ_H よりも小さい範囲では H_N が粒径に依存しない一定となり、ハード磁性相の異方性磁界とほぼ等しくなることを示した[2]。この検討では、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{14}\text{N}_3/\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ の異方性多層膜で得られる最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ の上限

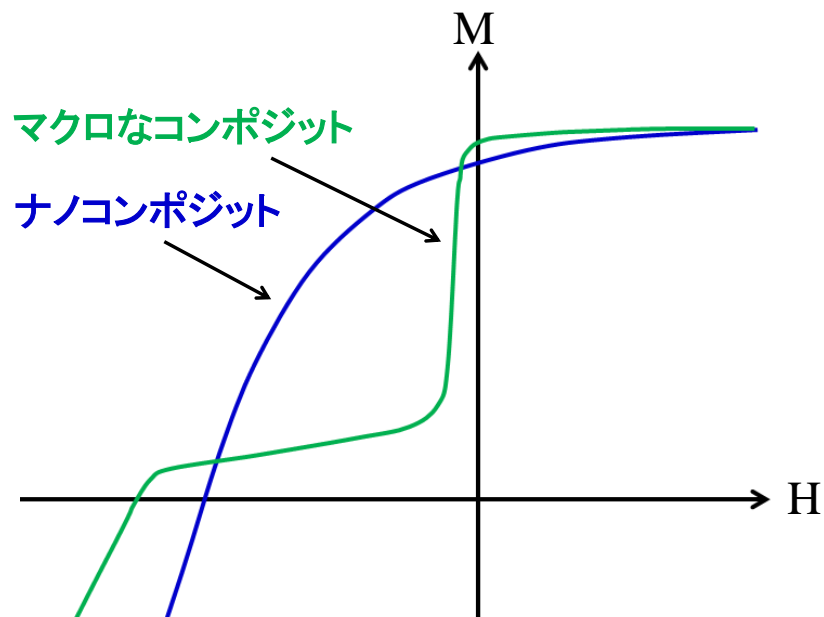


図 4-1：ナノコンポジット磁石とマクロなコンポジット磁石の減磁曲線

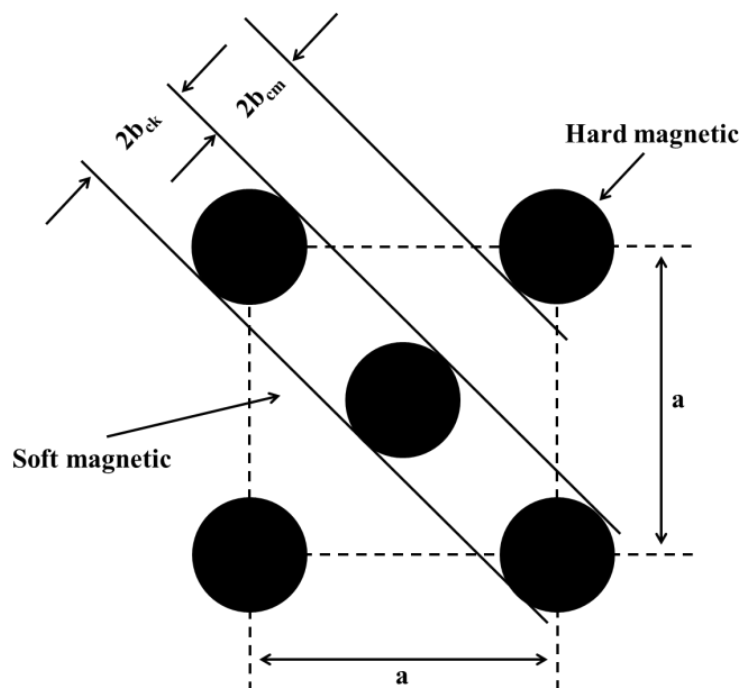


図 4-2：理論的に予測されたナノコンポジット磁石の最適構造の一例

が 1090 kJ/m^3 になることも理論的に予想した。しかし、この予想では完全配向と矩形ヒステリシスが仮定されていることや、保磁力を発現させる仕組みが十分に考察されていないため、この $(BH)_{\max}$ は過大な見積もりとなっている。また、近年では計算機の発達により、マイクロマグネティクスシミュレーションによる様々なモデルの理論予測が数多く報告されている[3-5]。

このような理論予測をもとに、表 4-1(参考文献[6,7]をもとに作成)に示すように様々なナノコンポジット磁石の作製例が報告されているが、その多くは理論予測に比べ磁気特性が大きく劣るものであり、単相の永久磁石材料の理論限界を上回る特性を実現したものは異方性ナノコンポジット磁石に関する報告の一部に限られる。このため、ソフト磁性相とハード磁性相の複合構造の微細に制御を達成したナノコンポジット磁石の作製手法は未だ確立されたものではなく、そのような複合構造の制御を達成する作製手法の確立は極めて重要なものであると言える。

4-3 金属ナノ粒子の応用

4-3-1 Au ナノ粒子の電気泳動堆積と複合膜磁性膜の作製

ここでは、表面修飾技術を利用した電気泳動堆積法と電析法の組み合わせ手法による金属ナノ粒子を内包した複合磁性膜作製に関する初期検討として、Au ナノ粒子(平均粒径:10 nm)と Co 電析膜を用いた検討を行った。

はじめに、Au ナノ粒子堆積膜の作製を行った。気泳動堆積に用いる Au ナノ粒子懸濁液は、エタノール 30 mL に Au ナノ粒子分散液(平均粒径:10 nm)(四国計測工業(株))を 300 μL と、Au ナノ粒子の表面電位を正に調整するためにエタ

表 4-1：ナノコンポジット磁石の作製報告例[6,7]

Type	Composition	M_r [emu/cc]	H_c [kOe]	$(BH)_{max}$ [kJ/m ³]	Process	Isotropic or anisotropic	Ref
α -Fe / Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd ₁₀ Fe ₈₂ B ₈	677	6.8	78	Melt spinning	Isotropic	[8]
α -Fe / Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd ₉ Fe ₈₅ B ₆	876	6.1	158	Melt spinning	Isotropic	[9]
α -Fe / Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd ₈ Fe _{87.5} B _{4.5}	995	6.3	185	Melt spinning	Isotropic	[10]
α -Fe / Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd _{10.7} Pr _{0.7} Dy _{0.2} Fe _{76.1} Co _{6.3} Ga _{0.4} B _{5.6}	955	11.2	250	Hot-deformation of melt-spun powder	Anisotropic	[11]
α -Fe / Nd ₂ Fe ₁₄ B	Nd ₁₄ Fe _{79.5} Ga _{0.5} B ₈ (97 mass%) / Fe-Co (3mass%)	1177	12.7	403	Hot-deformation of melt-spun powder	Anisotropic	[12]
Fe-Co / Nd ₂ Fe ₁₄ B	[Nd ₂ Fe ₁₄ B(30 nm) / Nd(3 nm) / Ta(1 nm) / Fe ₆₇ Co ₃₃ (10 nm) / Ta(1 nm)] ₉	1282	13.8	486	Sputtering	Anisotropic	[13]
α -Fe / Pr ₂ Fe ₁₄ B	(30.4%) α -Fe / (69.6%) Pr ₂ Fe ₁₄ B	932	6.0	181	Melt spinning	Isotropic	[14]
α -Fe / Sm ₂ Fe ₁₇ N _x	Sm ₈ Zr ₃ Fe ₈₅ Co ₄ N _x	748	9.6	118	Melt spinning	Isotropic	[15]
α -Fe / SmCo ₅	SmCo ₅ - 20 vol% α -Fe	844	6.5	142	Mechanical milling	Isotropic	[16]
α -Fe / SmCo ₅	Fe (211) [011] // SmCo ₅ (1010) [001]	1354	5.0	400	Pulsed layer deposition	Anisotropic	[17]
Co / Sm ₂ Co ₁₂	SmCo ₁₀	748	4.0	81	Mechanical alloying	Isotropic	[18]
(Fe, Co) / Sm-Co	Sm _{11.67} Co _{58.33} Fe ₃₀	772	7.5	101	Mechanical alloying	Isotropic	[19]
(Fe-Co) / SmCo ₅	[α -Sm-Co(9 nm) / Cu(0.5 nm) / Fe(5 nm) / Cu(0.5 nm)] ₆	1003	7.3	256	Sputtering	Anisotropic	[20]
α -Fe / SmFe ₁₂	SmFe ₁₂ - 25 vol% Fe (1 μ m)	995	3.0	160	Sputtering	Anisotropic	[21]
Fe ₃ Pt / FePt	Reduced Fe ₃ O ₄ (4nm) : FePt(4nm) =1 : 10 (mass ratio)	740	14.6	160	Chemical method	Isotropic	[22]
α -Fe / FePd	LI ₀ FePd(core) / α -Fe(shell) nanoparticle (82 : 17 vol%)	860	2.3	82	Chemical method	Isotropic	[23]
Fe ₃ Pt / FePt	[Fe(2.1nm) / Pt(1.5nm)] ₁₆	836	18.7	320	Sputtering	Anisotropic	[24]

ノールに溶解させた濃度 200 g/L のポリエチレンイミン(PEI) を 10 μ L 加えたものを用いた。電極および堆積基板はこれまでの章で用いたものと同様のものを用い(図 2-8 参照)、電極間に直流電圧 250 V を印加し、1 分間の電気泳動堆積を行い、Au ナノ粒子を陰極の Cu 基板上に堆積した。

次に、室温で乾燥させた Au ナノ粒子堆積膜への Co の電析を行った。電極および電析浴は、前章までに用いたものと同様のものを用い、電析は-30 mA/cm² の定電流制御により 0.3 C の Co の電析を陰極に取り付けた Au ナノ粒子堆積膜に行った。この作製プロセスでは、Au ナノ粒子が Co 電析膜中に内包されたため複合膜の超音波洗浄は行わなかった。作製した複合磁性膜の複合構造を確認するために、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過電子顕微鏡(TEM)による構造観察、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)による分析を行った。

4-3-2 Au ナノ粒子堆積膜と複合膜磁性膜の構造

はじめに、Au ナノ粒子堆積膜の SEM 画像および EDX 分析結果を図 4-3 に示す。SEM 画像からナノ粒子が堆積している様子が観察された。また、EDX による元素分析からも Au に由来するピークが観察された。したがって、電気泳動堆積プロセスによる Au ナノ粒子堆積膜の形成を確認し、表面修飾技術を応用により金属ナノ粒子の電気泳動堆積が可能であることが明らかとなった。そして、Au ナノ粒子の粒径が小さく、膜の乾燥した際のナノ粒子の凝集の影響が大きいため、Au ナノ粒子堆積膜には多くのクラックが存在していた。また、高倍率 SEM 画像では、Au ナノ粒子がランダムに堆積しており、前章までのナノ粒子堆積膜と同様に膜中に無数の空隙が存在している様子が観察された。

次に、複合磁性膜の断面 TEM 画像および EDX 分析結果を図 4-4 に示す。散

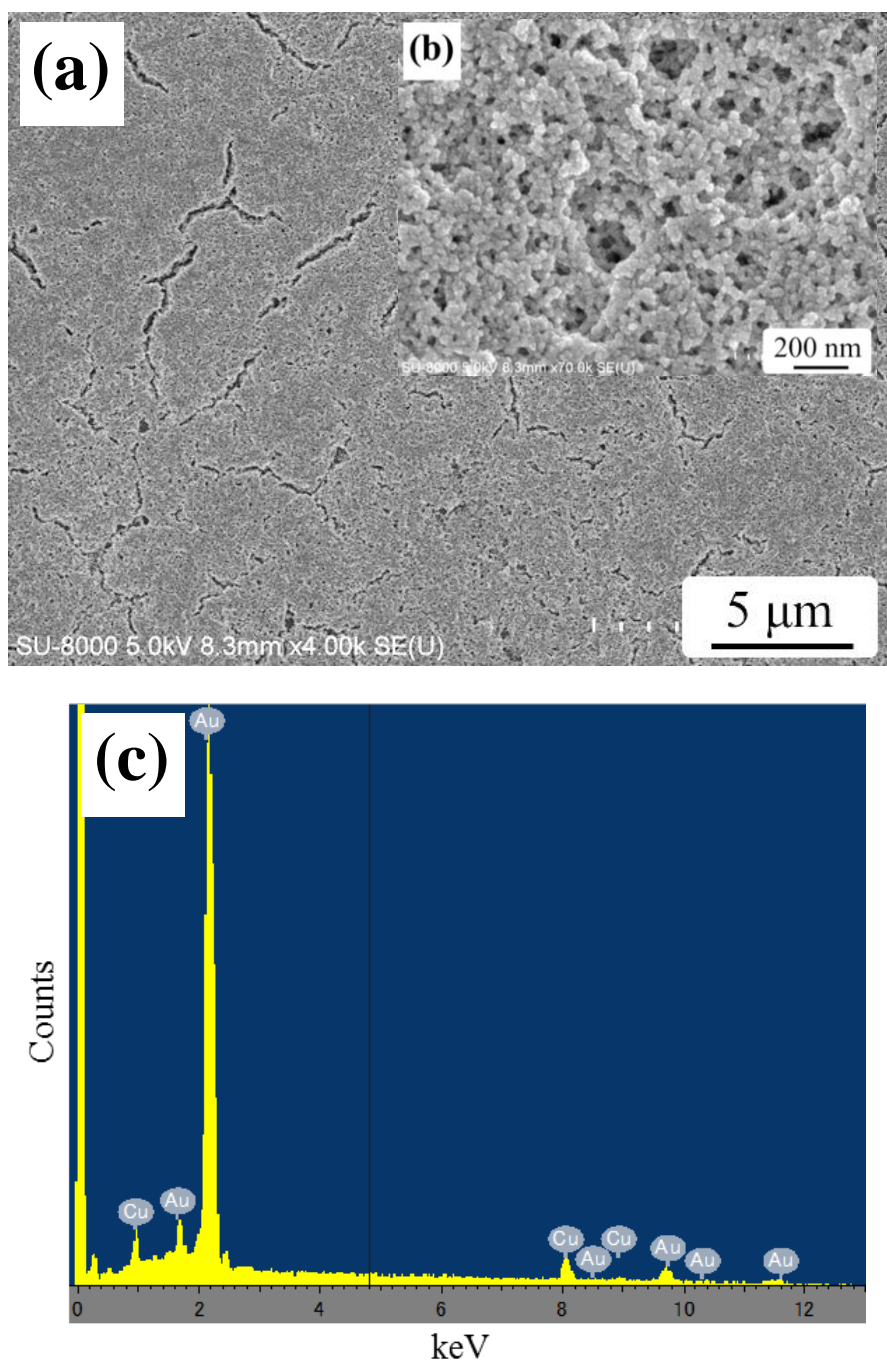


図 4-3 : Au ナノ粒子堆積膜の SEM 観察画像;(a)低倍,(b)高倍と
(c)EDX 分析結果

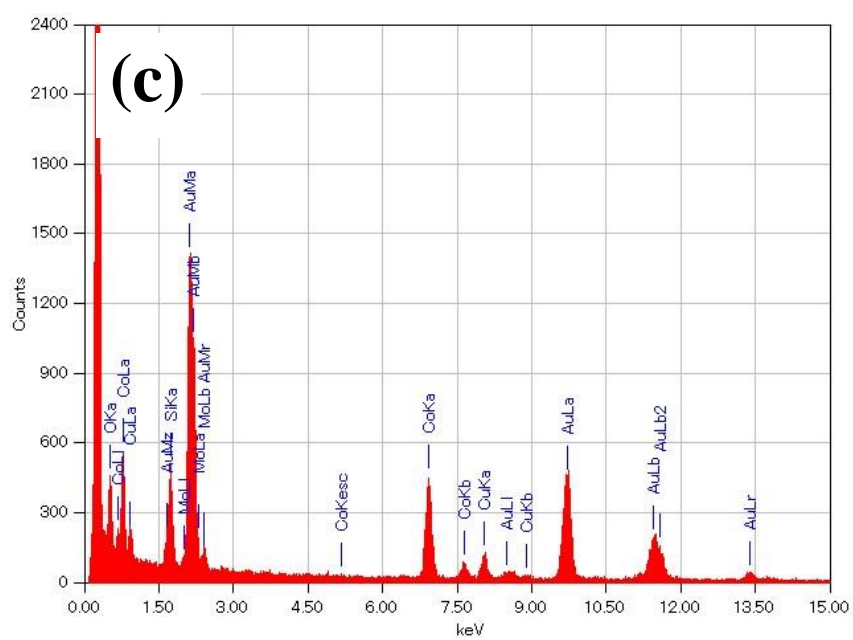
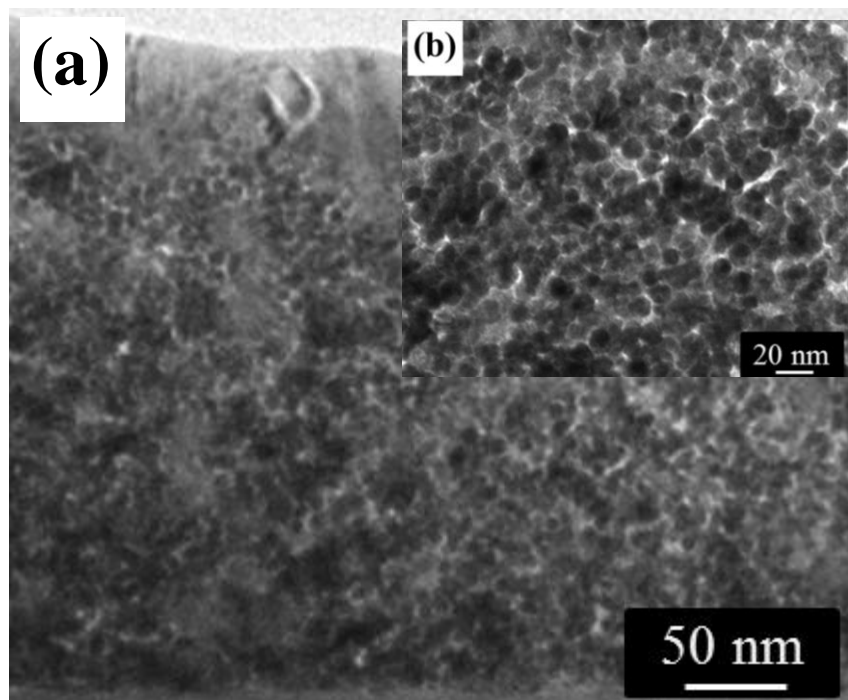


図 4-4：複合膜の TEM 観察画像;(a)低倍,(b)高倍と(c)EDX 分析結果

乱コントラストを考慮すると、TEM 画像中の黒いコントラストが Au であり、白いコントラストが Co である。Au ナノ粒子は導体であることから、Au ナノ粒子堆積膜表層のみに Co が電析されることが予想されるが、Au ナノ粒子と Co マトリックスからなるグラニューラ構造のような構造が TEM 画像より観察された。また、EDX による元素分析において Au および Co に由来するピークが観察されることから、Au ナノ粒子と Co 電析膜からなる複合膜の形成が示唆される。したがって、表面修飾技術を応用により、金属ナノ粒子を用いた複合膜の形成が電気泳動堆積法と電析法の組み合わせ手法により形成可能であることが明らかとなった。

4-4 Fe-Co ナノ粒子と L1₀ Fe-Pt 電析膜からなる

複合磁性膜の作製と評価

4-4-1 Fe-Co ナノ粒子と L1₀ Fe-Pt の複合磁性膜の作製

ここでは、ナノコンポジット磁石作製への応用を考慮した検討として、Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜を用いた金属磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の形成に関する検討を行った。

最初に、電気泳動堆積に用いる懸濁液作製のために Fe-Co ナノ粒子の熱分解法による化学的合成を行った[25]。合成手順を図 4-5 に示す。オクタン 50 mL、デカン 50 mL およびオレイルアミン 2.19 mL からなる反応溶媒中に 5.33 mmol の Fe(CO)₅ および 0.67 mmol の Co(CO)₈ からなる混合前駆体を加え、反応温度 150 °C で 1 時間の反応を行った。この合成は、図 4-6 に示す酸素および水分濃度が 0.1 ppm 以下の Ar 雰囲気下に保たれるグローブボックス中で行った。合成

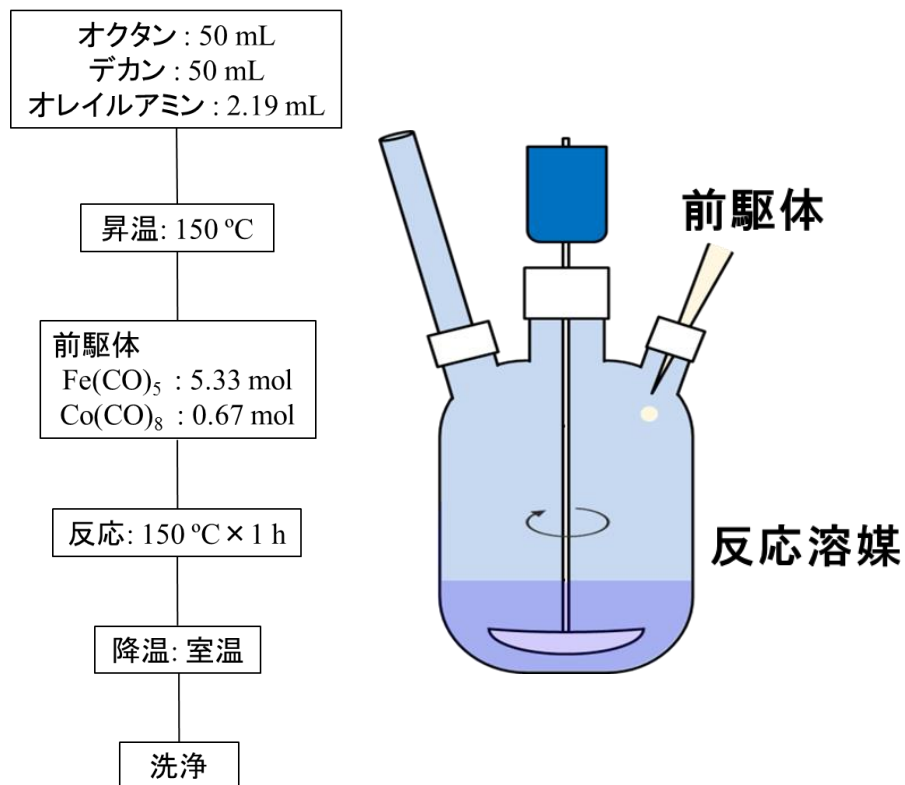


図 4-5 : Fe-Co ナノ粒子の合成手順



図 4-6 : 合成時に使用したグローブボックス

後、Fe-Co ナノ粒子をヘキサンやアセトンにより洗浄した。図 4-7 に合成した Fe-Co ナノ粒子の TEM 画像を示す。TEM 画像より、平均粒径がおおよそ 15 nm の Fe-Co ナノ粒子が合成されていることを確認した。

次に、Fe-Co ナノ粒子の電気泳動堆積を行った。合成した Fe-Co ナノ粒子をエタノール 40 mL に分散させた分散液を 2 mL とナノ粒子の表面電位を正に調整するためにエタノールに溶解させた濃度 200 g/L の PEI を 10 ~ 40 μ L をエタノール 30 mL に加えたものを懸濁液とした。電極はこれまでの章で用いたものと同様のものを使用した(図 2-8 参照)。電極間に直流電圧 10 ~ 50 V を印加し、10 秒間の電気泳動堆積を行い、Fe-Co ナノ粒子を陰極の Mo 基板上に堆積した。本検討の複合膜では Fe-Pt の結晶構造を $L1_0$ 構造へ規則化するための高温熱処理プロセスが必要であるため、堆積基板として熱処理時に原子拡散が生じにくい材料を選択し、耐熱ガラス(Eagle XG)上に成膜した Mo スパッタ膜(5 mm \times 5 mm \times 2.5 μ m)を堆積基板とした。電気泳動堆積後の Fe-Co ナノ粒子は表面修飾剤に覆われていることや、図 4-8 に示す大気中で乾燥させた Fe-Co ナノ粒子粉末の X 線回折(XRD)パターンからわかるように、ナノ粒子は結晶性が悪い状態である。また、大気中で行う電気泳動堆積プロセスでは Fe-Co ナノ粒子表面に酸化相が形成されることが予想される。このため、室温で乾燥した Fe-Co ナノ粒子堆積膜に、表面修飾除去を目的とした真空中($< 3 \times 10^{-6}$ Torr)熱処理(熱処理温度：150 $^{\circ}$ C、昇温速度:120 $^{\circ}$ C/min、熱処理温度保持時間：5 分)と結晶性の改善および酸化相の除去を目的とした水素ガス中熱処理(熱処理温度：280 $^{\circ}$ C、昇温速度: 120 $^{\circ}$ C/min、熱処理温度保持時間：20 分)の 2 つの熱処理を行った。

熱処理後、Fe-Co ナノ粒子堆積膜への Fe-Pt の電析を行った。電極は前章までに用いたものと同様のものを用いた。電析浴は、40 mL の超純水に $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2$

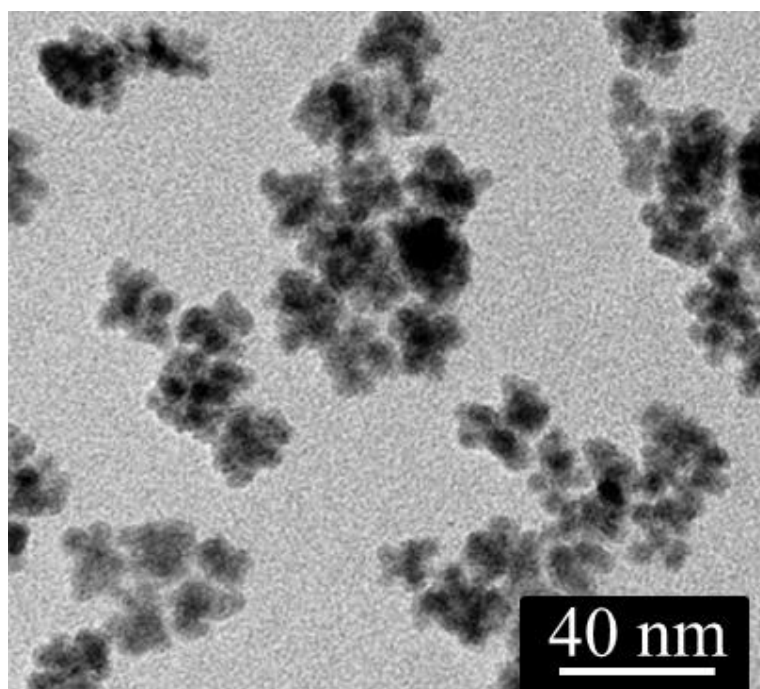


図 4-7 : Fe-Co ナノ粒子の TEM 画像

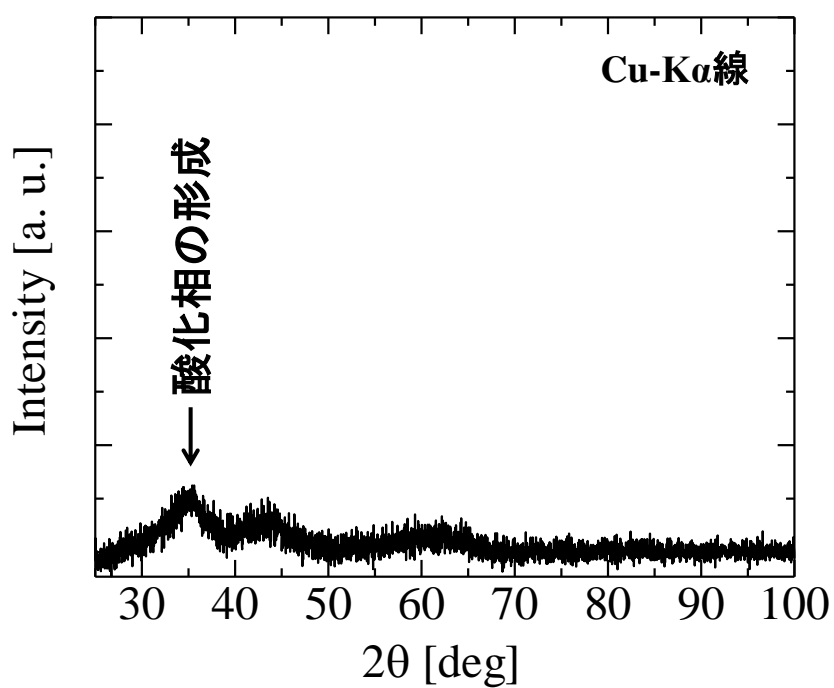


図 4-8 : Fe-Co ナノ粒子の XRD パターン

を10 g/L、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を10 g/L、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を30 g/L、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ を25 g/L 加えたものを用いた。また、電析浴の温度は70 °Cとした。電析は-1 A/cm²の定電流制御で行い、Fe-Ptの析出量をクーロンメーターにより制御し、5 Cの電析を陰極に取り付けたFe-Coナノ粒子堆積膜に行った。この作製プロセスにおいても、複合磁性膜の超音波洗浄は行わなかった。最後に、作製した複合膜中のFe-Ptの結晶構造はfcc構造からL1₀構造へ規則化させるために、真空中($< 3 \times 10^{-6}$ Torr)熱処理(熱処理温度：750 °C、昇温速度: 25 °C/min、熱処理温度保持時間：0 分)を行った。この作製過程中的熱処理は、すべて赤外線熱処理装置を用いて行った。作製した複合磁性膜の構造と磁気特性を評価するために、XRDによる結晶構造解析、走査透過電子顕微鏡(STEM)による断面観察、エネルギー分散型X線分光法(EDX)による分析、VSMによる磁気特性計測を行った。

4-4-2 Fe-Co ナノ粒子と L1₀ Fe-Pt の複合磁性膜の評価

4-4-2-1 Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜

複合磁性膜の原材料である Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜の磁気特性および構造を示す。まず、Fe-Co ナノ粒子粉末の磁気特性と XRD パターンを図 4-9 に示す。この特性は、Fe-Co ナノ粒子堆積膜に行った 150 °C の真空中熱処理と 280 °C の水素ガス中熱処理を施した Fe-Co ナノ粒子粉末の特性である。この Fe-Co ナノ粒子の組成は Fe : Co = 75 : 25 あり、飽和磁化は 184 emu/g, 保磁力は 80 Oe であり、高飽和磁化を持つソフト特性磁気特性を示した。また、XRD パターンより Fe-Co の結晶構造である bcc 構造に由来するピークが観察された。したがって、熱処理により、粒子表面の表面修飾剤および酸化相の除去、Fe-Co の結

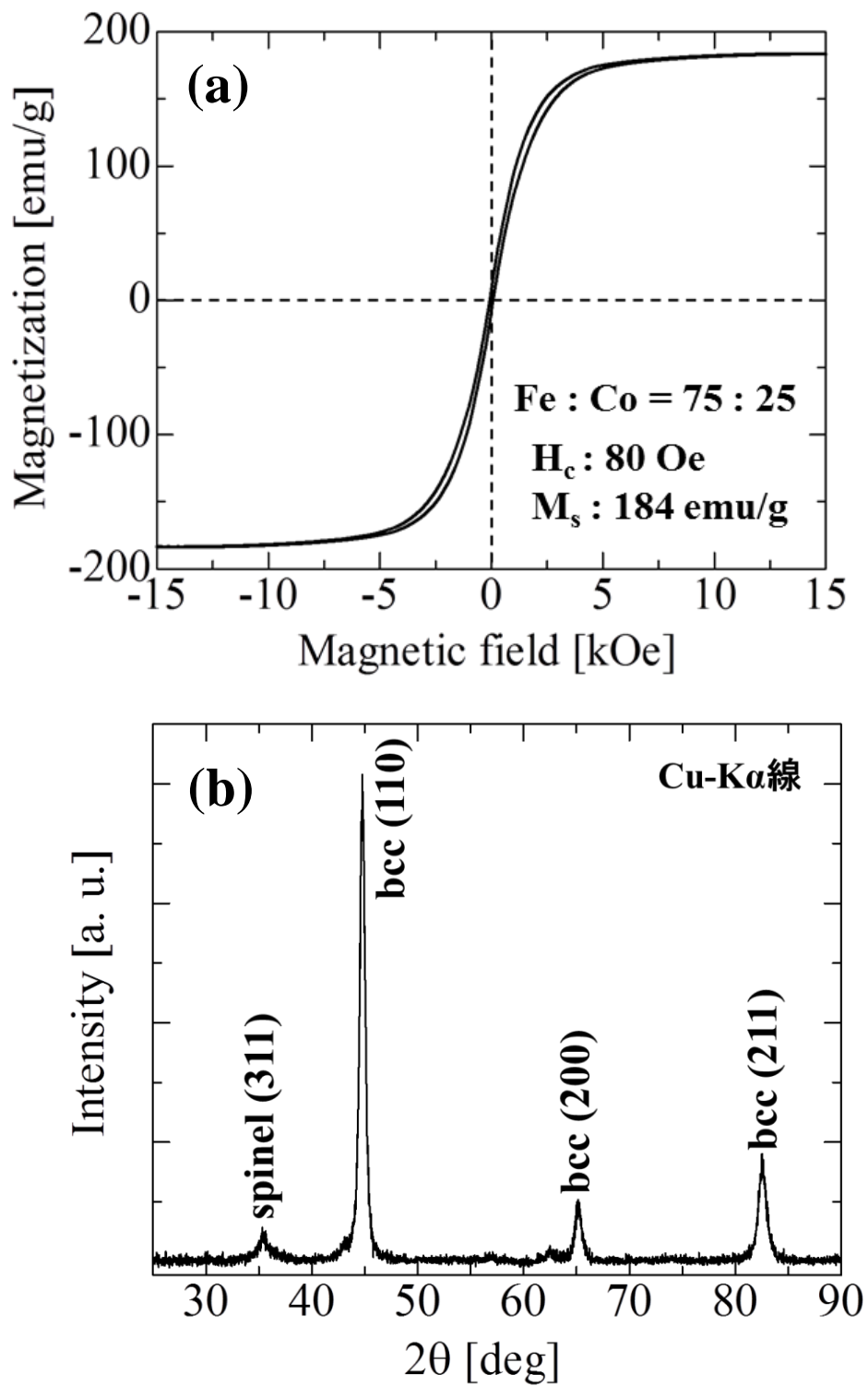


図 4-9 : 熱処理後の Fe-Co の(a)M-H 曲線と(b)XRD パターン

晶性の改善が果たされていると考えられる。一方で、Fe-Co の酸化相に由来するピークも観察された。熱処理後に Fe-Co ナノ粒子粉末を熱処理炉から大気中に取り出した際に、Fe-Co ナノ粒子粉末の急激な酸化による発火が見られた。XRD パターン中に見られる酸化相のピークは、このときに形成したものであると考えられる。

次に、Fe-Pt 電析膜の磁気特性と XRD パターンを図 4-10 に示す。熱処理後の特性は、複合磁性膜に行った 750 °C の真空中熱処理を施した Fe-Pt 電析膜の特性である。この Fe-Pt 電析膜の組成は Fe : Pt = 52 : 48 であり、熱処理前の膜はソフト磁気特性を示したが、熱処理後では最大磁化が 630 emu/cc, 保磁力が 13 kOe であり、高保磁力を持つハード特性磁気特性を示した。この最大磁化値は、L1₀ Fe-Pt のバルク値 1140 emu/cc[26]に比べ小さい値であった。図 4-11 に示すように熱処理後の Fe-Pt 電析膜には多くのクラックが観察されており、膜の体積はこのクラックを含んだものを用いているため、膜の磁化値はバルク値に比べ小さい値を示したと考えられる。また、Fe-Pt 電析膜の結晶構造が熱処理により fcc 構造から L1₀ 構造へ規則化していることが XRD パターンより確認された。

以上より、複合磁性膜の原材料として高飽和磁化の Fe-Co ナノ粒子と高保磁力の L1₀ Fe-Pt 電析膜が得られていることを確認した。

最後に、後述する複合膜の構造と比較するために行った Fe-Pt 電析膜の断面観察結果を示す。図 4-12 に熱処理前の Fe-Pt 電析膜断面の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像を示す。Z コントラスト画像とは、原子番号の 2 乗に比例したコントラストを表すものであり、この Z コントラスト画像では、原子番号の小さい物質は黒いコントラスト、原子番号の大きい物質は白いコントラストで表される。熱処理前の Fe-Pt 電析膜の Z コントラスト画像は概ね均一なコ

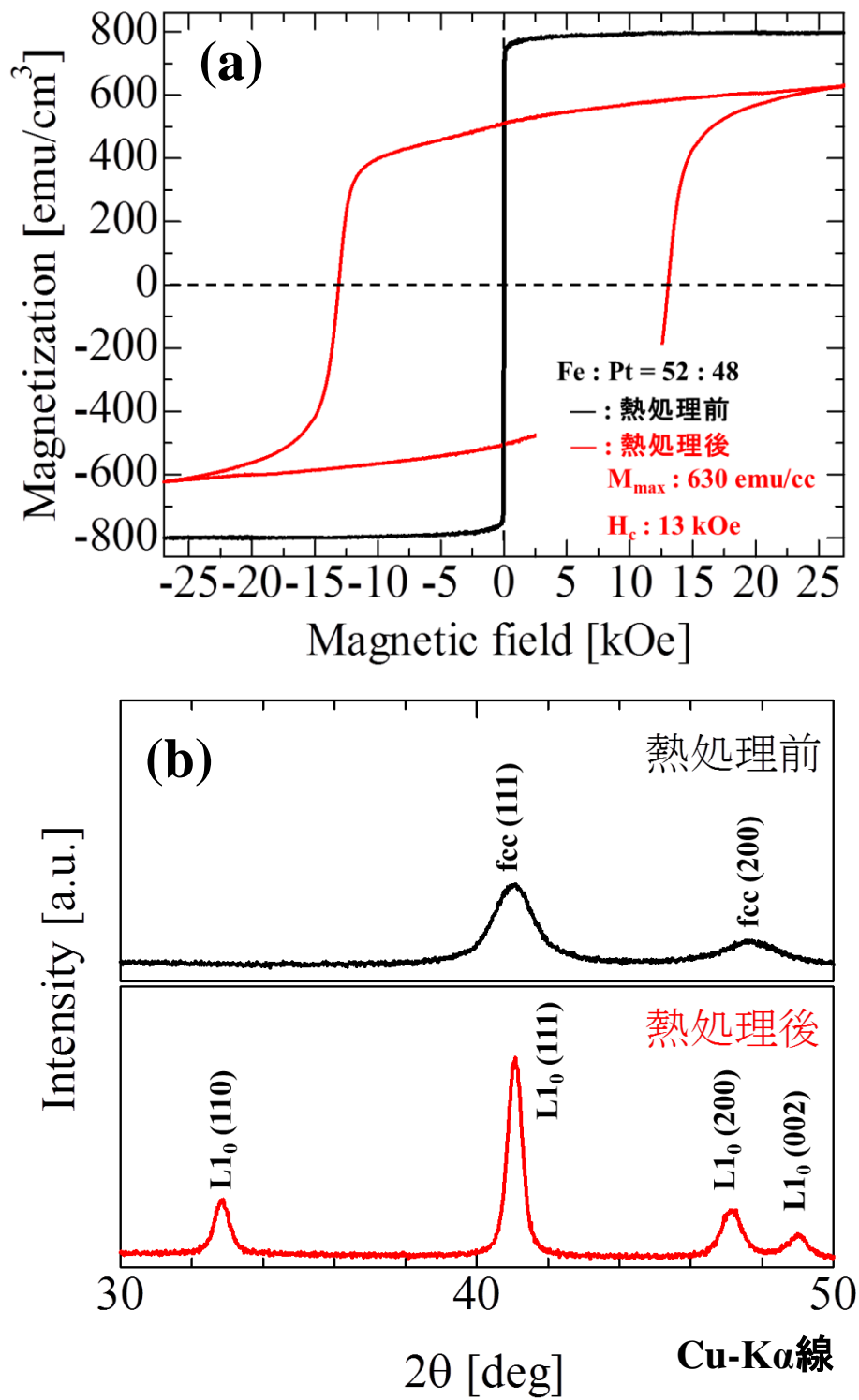


図 4-10 : Fe-Pt 電析膜の(a)M-H 曲線と(b)XRD パターン

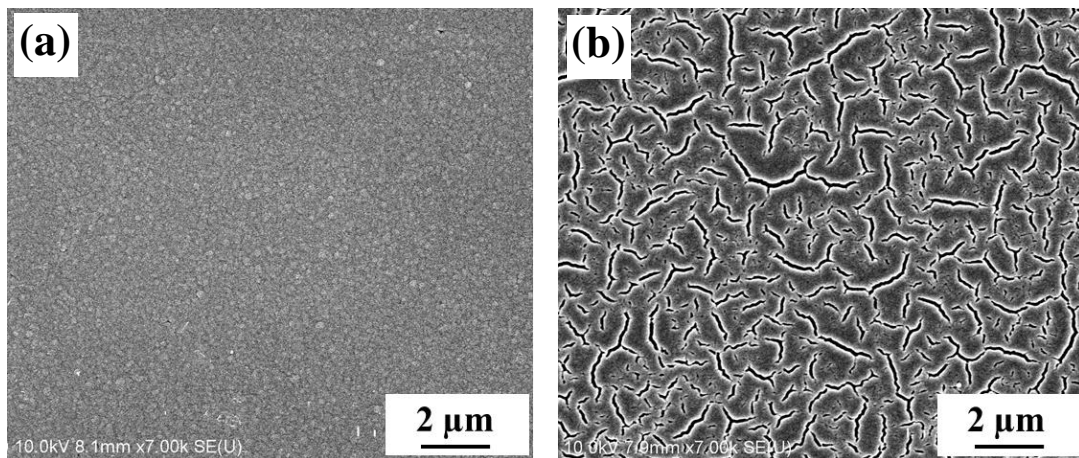


図 4-11 : Fe-Pt 電析膜の SEM 画像(a)熱処理前,(b) 熱処理後

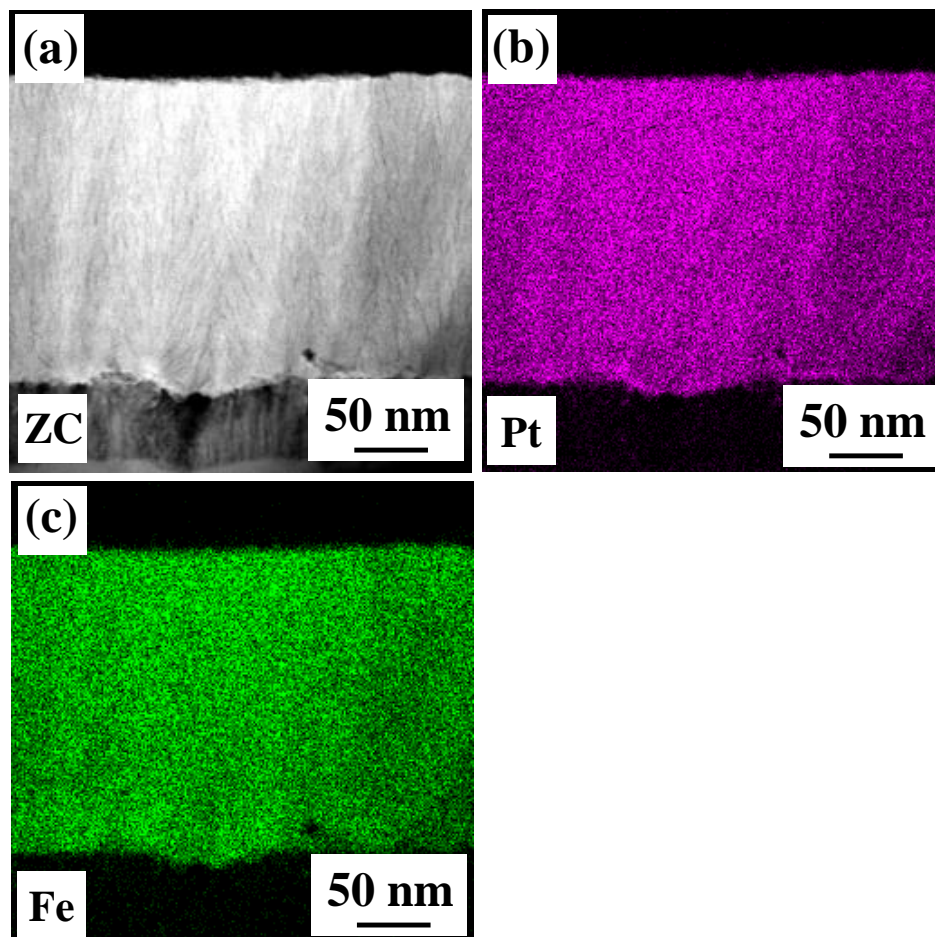


図 4-12 : 熱処理前の Fe-Pt 電析膜の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像;(b)Pt,(c)Fe

ントラストで表され、Pt および Fe の EDX マッピングも膜上に概ね均一にマッピングされていた。よって、Fe : Pt = 52 : 48 の組成の膜が概ね均一に形成されていると考えられる。一方、熱処理後の Fe-Pt 電析膜断面の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像を図 4-13 に示す。熱処理後の Fe-Pt 電析膜では、Pt および Fe の EDX マッピングは膜上に概ね均一にマッピングされているが、熱処理前の膜とは異なり、白いコントラスト中に小さな黒いコントラスト領域が分散し存在している様子が Z コントラスト画像より観察された。この観察画像中の黒と白のコントラスト部に対し、EDX による点分析をそれぞれ行った結果を図 4-14 に示す。この定量分析結果から黒いコントラスト領域は Fe がおよそ 60 at.% と濃化している領域であり、熱処理後の膜では Fe と Pt の組成比に局所的な分布が生じている状態であった。

4-4-2-2 複合磁性膜の構造

熱処理後の複合磁性膜の XRD パターンを図 4-15 に示す。図 4-15 に示される複合膜中の Fe-Co と Fe-Pt 複合割合は、EDX による定量分析結果から算出した複合磁性膜の組成、Fe-Co ナノ粒子および Fe-Pt 電析膜の組成を用いて算出した。Fe-Co ナノ粒子の複合割合は、電気泳動堆積プロセスでの印加電圧の増加と共に増加する傾向を示した。Fe-Co ナノ粒子を 5 および 15 vol% 含んだ複合膜の XRD パターンは $L1_0$ Fe-Pt に由来するピークのみが観察され、ナノ粒子の複合量が少ないため Fe-Co に由来するピークは観察されなかった。一方で、Fe-Co ナノ粒子を 30 vol% 含んだ複合膜では、Fe-Pt および Fe-Co に由来するピークが観察された。よって、新規手法により Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt の複合膜の形成に成功していると考えられる。しかしながら、熱処理中の Fe-Co ナノ粒子と

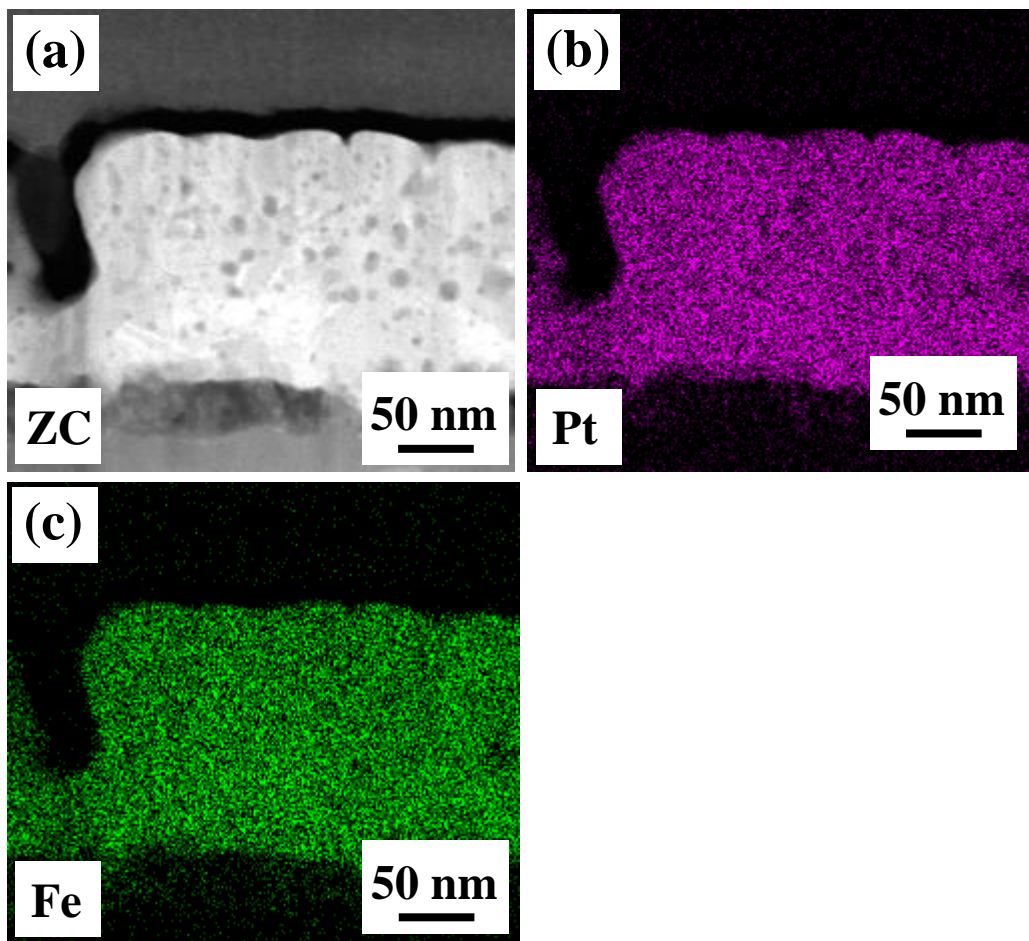
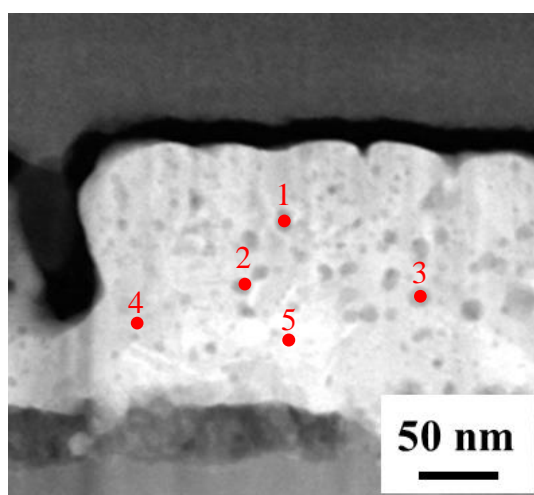


図 4-13 : 熱処理後の Fe-Pt 電析膜の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像;(b)Pt,(c)Fe



定量分析結果(at.%)

	Fe	Co	Pt
1:	60	0	40
2:	61	0	39
3:	61	0	39
4:	51	0	49
5:	49	0	51

図 4-14 : 熱処理後の Fe-Pt 電析膜の点分析結果

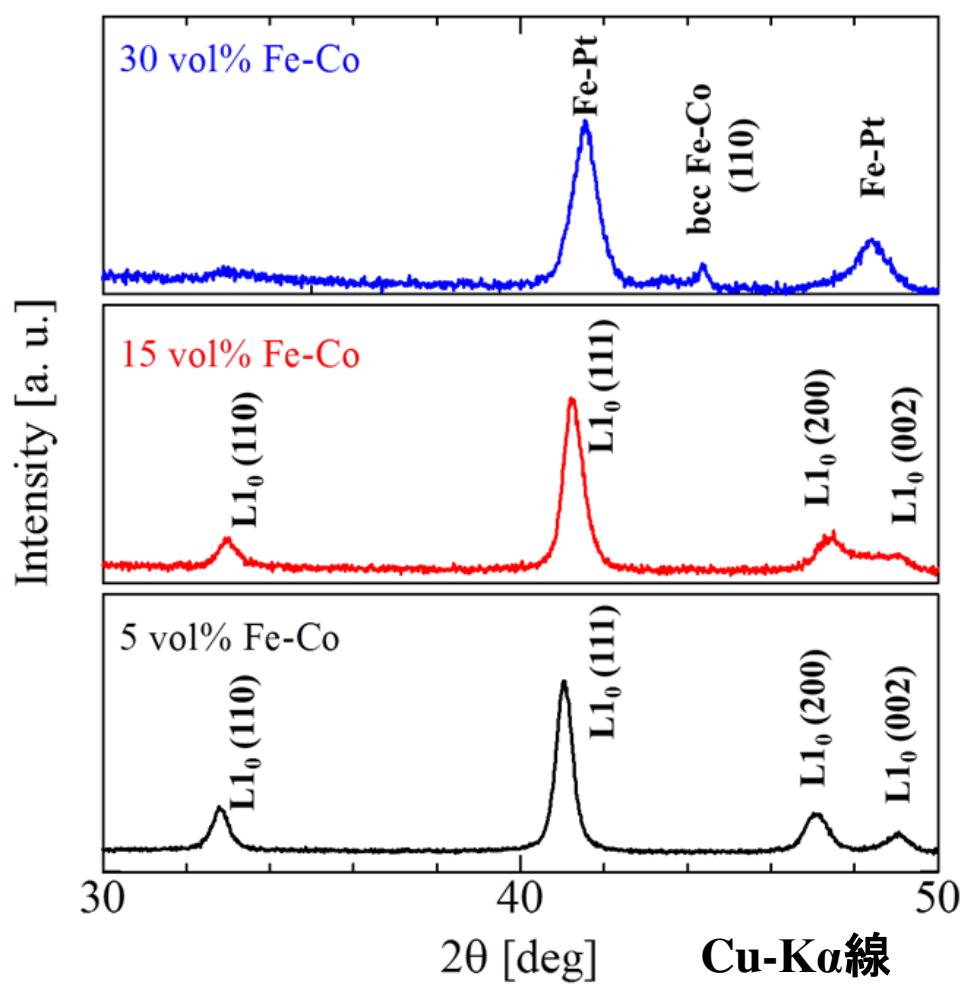


図 4-15 : 複合磁性膜の XRD パターン

Fe-Pt の相互拡散が生じていることが XRD パターンから予測された。この相互拡散のため、Fe-Co ナノ粒子を 15 vol% 含んだ複合膜では、L1₀ 構造の(002)面のピーク強度が低下していることや、Fe-Co ナノ粒子を 30 vol% 含んだ複合膜では特にその影響が大きく、Fe-Pt の結晶構造を決定することが難しい状況であった。

本検討では、Fe-Co と L1₀ Fe-Pt からなる複合体の形成を目的としているが、XRD パターンから L1₀ Fe-Pt のピークが観察された膜では、Fe-Co ナノ粒子の複合割合が少ないため Fe-Co のピークが観察されず、Fe-Co と L1₀ Fe-Pt からなる複合体の形成を明確に確認することができなかった。このため、Fe-Co と L1₀ Fe-Pt の複合構造の形成を確認するために、XRD パターンから L1₀ Fe-Pt のピークが観察された Fe-Co ナノ粒子を 15 vol% 含んだ複合膜の断面観察を行った。まず、熱処理前の複合磁性膜断面の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像を図 4-16 に示す。熱処理前の複合磁性膜では、熱処理前の Fe-Pt 電析膜単体とは異なり、黒いコントラスト領域が白いコントラスト中に内包されている様子が Z コントラスト画像から観察された。この画像は、Pt および Fe、Co の EDX マッピング画像ともよく一致するものであり、原子番号の大きい物質の存在を示す白いコントラスト領域には Pt および Fe がマッピングされ、原子番号の小さい物質の存在を示す黒いコントラスト領域には Fe および Co がマッピングされていた。また、図 4-17 に示す EDX による定量分析結果においても、観察画像中の白いコントラスト領域からは Co が検出されず、黒いコントラスト領域では Co が強く検出された。したがって、観察画像中の白いコントラスト領域が Fe-Pt、黒いコントラスト領域が Fe-Co であり、Fe-Co ナノ粒子が Fe-Pt マトリックス中に内包された複合構造の形成が明確に確認された。

次に、熱処理後の複合膜の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像を図

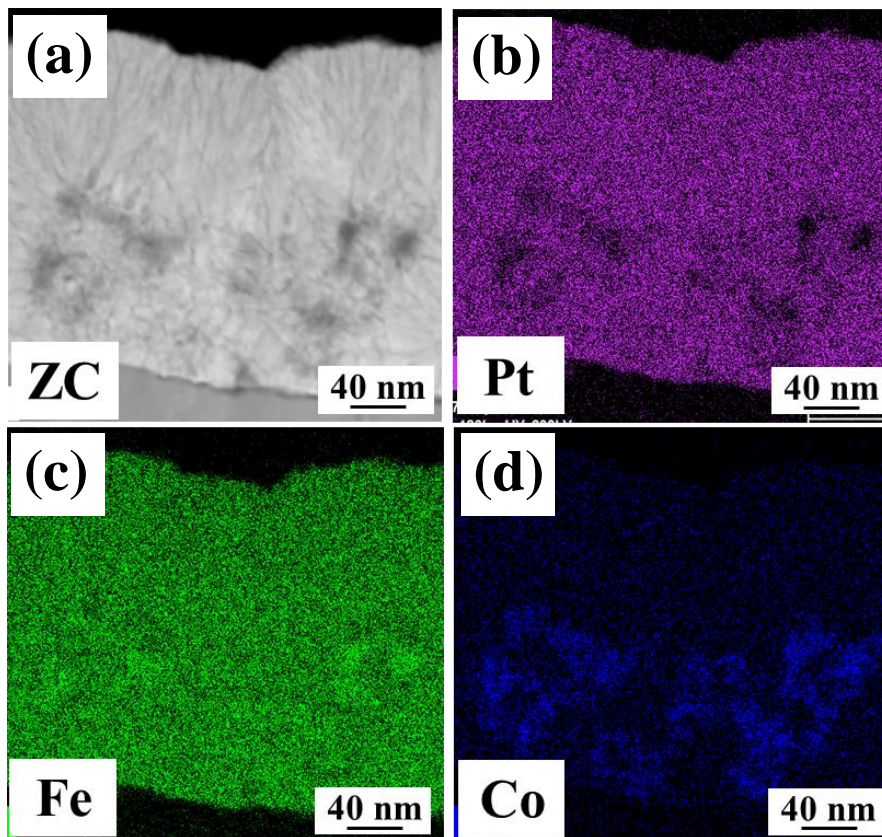
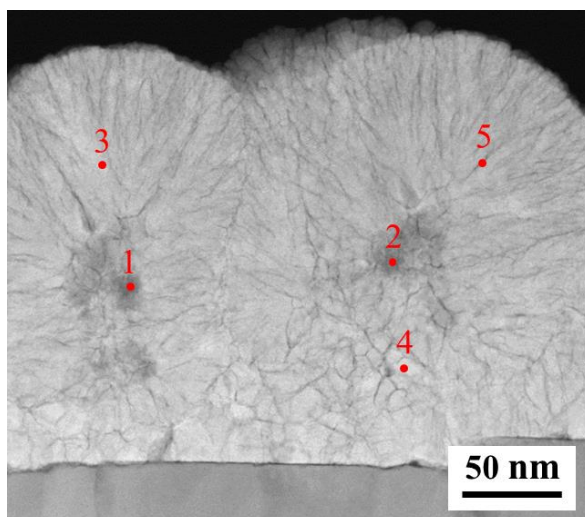


図 4-16 : 熱処理前の複合膜の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像;(b)Pt,(c)Fe,(d)Co



定量分析結果(at.%)

	Fe	Co	Pt
1:	68	22	10
2:	65	21	14
3:	51	0	49
4:	53	0	47
5:	52	0	48

図 4-17 : 熱処理前の複合膜の点分析結果

4-18 に示す。熱処理後の膜では、黒いコントラスト領域が白いコントラスト中に内包されている熱処理前の膜と同様の様子が Z コントラスト画像から観察された。この白いコントラスト領域と Pt の EDX マッピング画像はよく一致し Fe もマッピングされていることから、白いコントラスト部は Fe-Pt である。一方、Pt のマッピングが淡い領域である観察画像中の黒いコントラスト領域上には Fe と Co がマッピングされており、図 4-19 に示す膜の EDX による点分析結果においても Co が検出される領域であった。これらの分析結果から、観察画像中の黒いコントラスト領域は、熱処理後の Fe-Pt 電析膜単体に観察されたような Fe の濃化部や複合膜の形成過程で膜中に生じた空隙ではなく、Fe-Co ナノ粒子に由来するものであると考えられる。したがって、本章で目的としたソフト磁性体である Fe-Co ナノ粒子がハード磁性体である $L1_0$ Fe-Pt マトリックスからなる複合構造の形成が確認された。一方で、これらの複合膜断面の分析結果は XRD パターンから予期された熱処理中の Fe-Co と Fe-Pt の相互拡散を示唆するものでもあった。この Fe-Co と Fe-Pt の相互拡散ため、複合膜の Z コントラスト画像と Fe、Co の EDX マッピングの対応性が悪く、熱処理前の膜のように Fe-Co と Fe-Pt の複合構造の形成を明確に確認することが難しい状況であった。特に Co の EDX マッピングでは、Pt や Fe に比べ膜中に存在する Co の量が少ないため検出が弱いことも影響しているが、熱処理中の拡散により Co が複合膜上全面にマッピングされた。これらの分析結果から、熱処理後の複合膜には Fe-Co 相と $L1_0$ Fe-Pt 相だけでなく、相互拡散の影響により (Fe,Co)Pt 相や (Fe,Co)₃Pt 相なども形成されていると考えられる。このため、Fe-Co と Fe-Pt の相互拡散の抑制するような熱処理条件に関する検討が必要である。

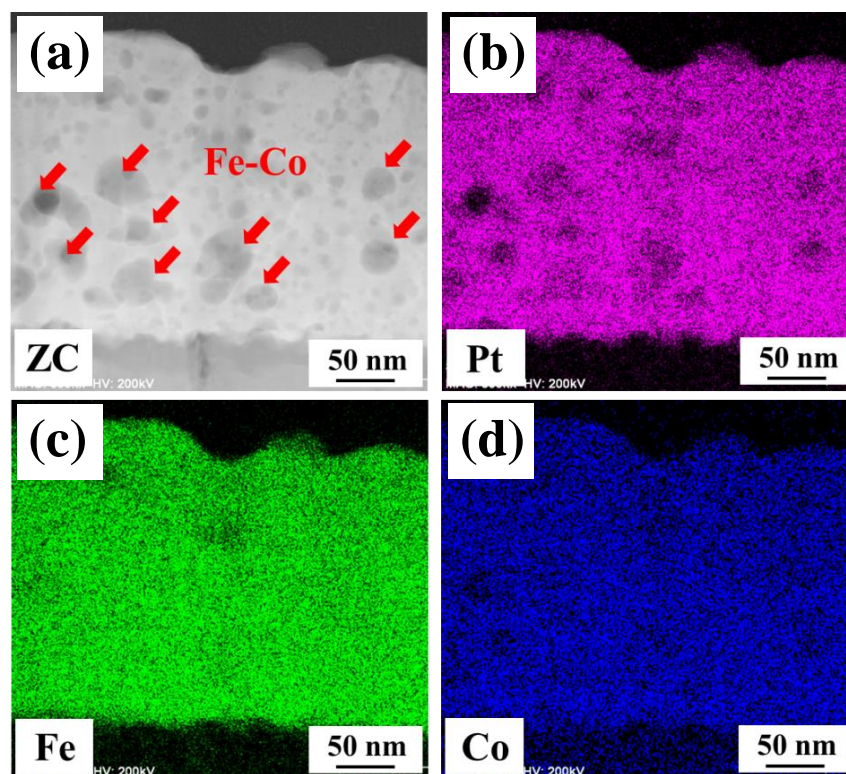
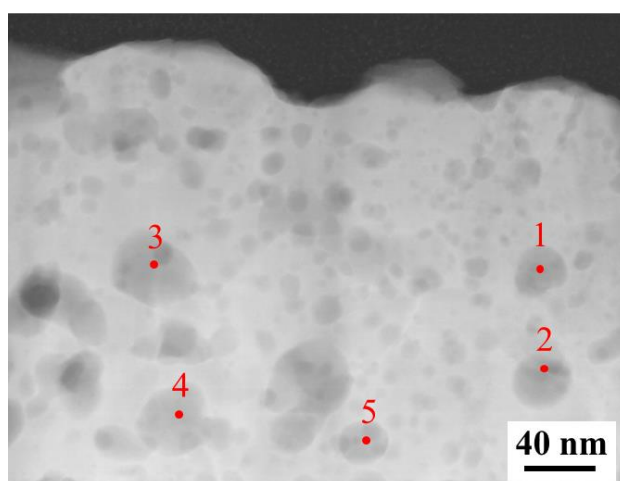


図 4-18 : 熱処理後の複合膜の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像;(b)Pt,(c)Fe,(d)Co



定量分析結果(at.%)

	Fe	Co	Pt
1:	60	2	38
2:	63	2	35
3:	59	3	39
4:	58	2	40
5:	59	2	39

図 4-19 : 熱処理後の複合膜の点分析結果

4-4-2-3 複合磁性膜の磁気特性

熱処理後の複合磁性膜の M-H 曲線と Fe-Co の複合割合と磁気特性の関係を図 4-20 と図 4-21 にそれぞれ示す。膜の最大磁化は、Fe-Co の複合割合の増加に伴い 630 emu/cc から 830 emu/cc へと増加した。残留磁化は、Fe-Co の複合割合が 15 vol% のとき最大となり 550 emu/cc であった。そして、膜の保磁力は Fe-Co の複合割合の増加に伴い 13 kOe から 1.3 kOe へ減少した。また、複合磁性膜の M-H 曲線は、どの複合割合の膜も印加磁界が 0 付近で磁化が減少し Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜の磁気特性が分離した振舞いであった。このような M-H 曲線の振舞いからこの複合膜では膜中の Fe-Co と Fe-Pt 間に交換相互作用がよく働くような複合構造が形成されていないと考えられる。その原因として、複合膜中に Fe-Co ナノ粒子の凝集領域が形成されていることが考えられる。図 4-22 に示すように複合化に用いた熱処理後の Fe-Co ナノ粒子堆積膜では、ナノ粒子が島状に凝集体を形成し堆積している様子が観察された。この凝集体は表面修飾剤が除去されたことで強固に凝集している状態であると予想され、Fe-Pt の電析プロセス中にこの凝集が解消することなく膜中に複合化されていると考えられる。新規手法をナノコンポジット磁石の作製手法へ応用をするためには、まず M-H 曲線が磁氣的に単相状に振舞う複合体を形成することが重要であり、複合膜中の Fe-Co ナノ粒子の凝集を改善することが必要である。

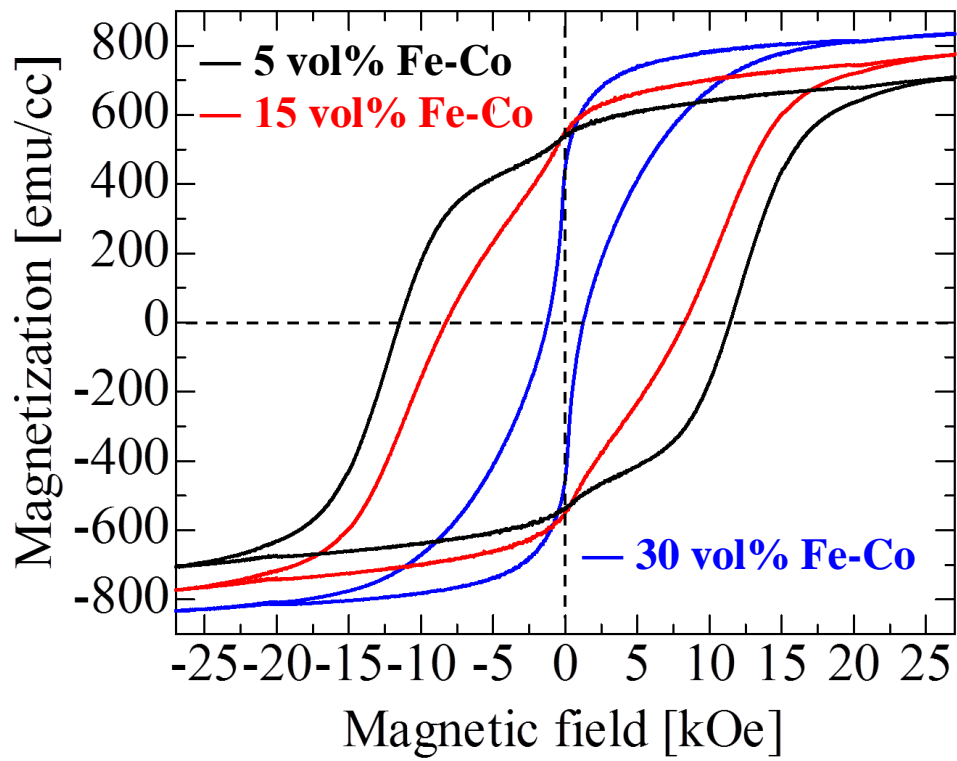


図 4-20 : 複合磁性膜の M-H 曲線

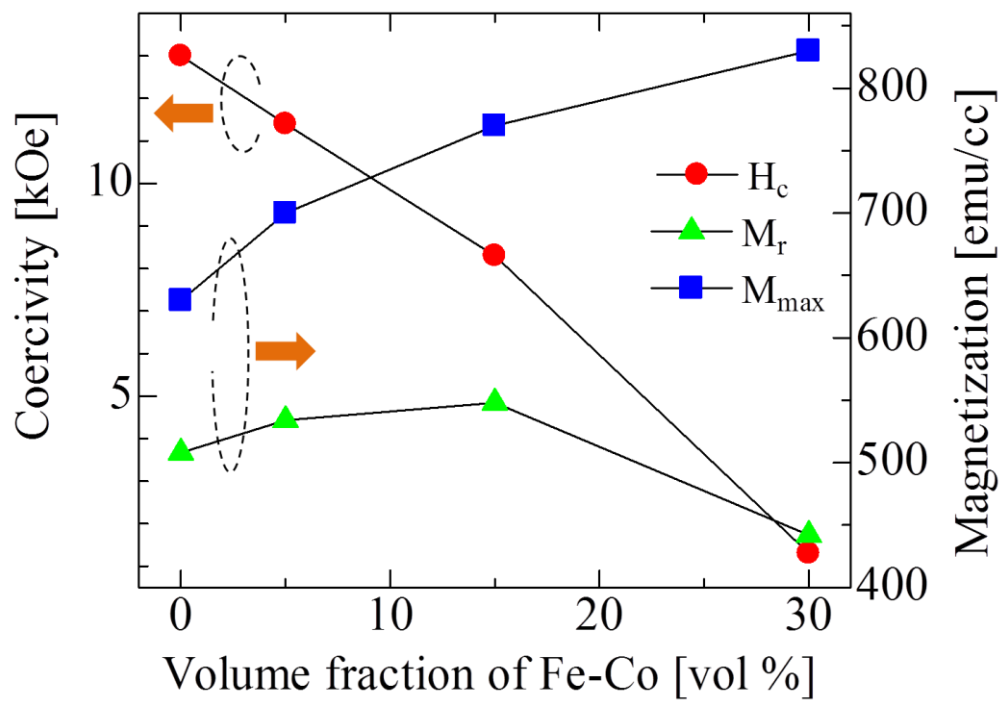


図 4-21 : 磁特性特の変化

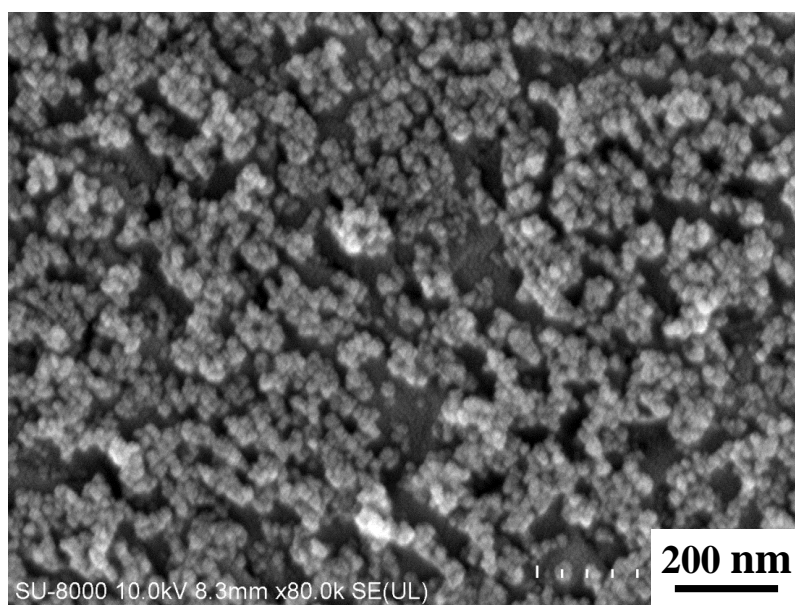


図 4-22 : 熱処理後の Fe-Co ナノ粒子堆積膜の SEM 画像

4-5 複合磁性膜作製プロセスの改善

4-5-1 作製プロセスの改善

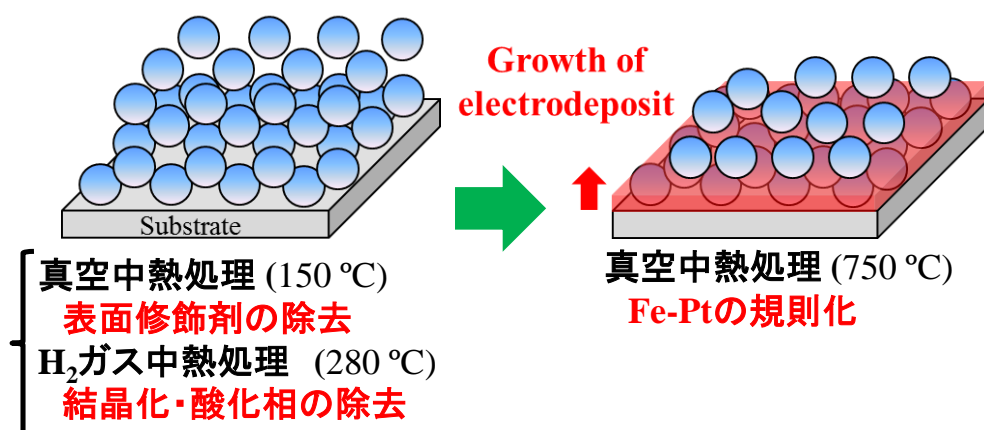
上述したように電気泳動堆積法と電析法の組み合わせ手法により、Fe-Co ナノ粒子と L1₀ Fe-Pt マトリックスからなる複合構造の形成が可能であることがわかった。しかしながら、この複合膜では膜中の Fe-Co ナノ粒子の凝集や膜の熱処理中に生じる Fe-Co と Fe-Pt の相互拡散を改善すること必要であった。このため、図 4-23 に示すような複合膜作製プロセスの改善を行った。改善後の作製プロセスでは、Fe-Co ナノ粒子の凝集の要因となった Fe-Co ナノ粒子膜への熱処理を行わず、Fe-Pt と複合化後の複合膜に Fe-Co 表面の表面修飾剤および酸化相の除去、Fe-Co の結晶性の改善、そして Fe-Pt の L1₀ 構造への規則化を目的とした水素ガス中熱処理を行った。また、Fe-Co と Fe-Pt 間の相互拡散の改善を目的に、この複合膜に行う熱処理の熱処理温度を 750 °C から 650 °C に変更し、昇温速度を 25 °C/min から 300 °C/min に変更することで熱処理の低温化、短時間化を行った。

複合磁性膜の作製は、上述した電極、堆積基板、懸濁液、電析浴と同様のものを用いて行った。はじめに、電極間に直流電圧10~15 Vを印加し、10秒間のFe-Co ナノ粒子の電気泳動堆積を行い、Fe-Coナノ粒子をMo基板上に堆積した。その後、乾燥したFe-Coナノ粒子堆積膜へFe-Ptを-1 A/cm²の定電流制御により5 C電析した。最後に、上述したようにFe-Co表面の表面修飾剤と酸化相の除去、Fe-Co の結晶性の改善およびFe-PtのL1₀構造への規則化を目的とした水素ガス中熱処理(熱処理温度：650 °C、昇温速度: 300 °C/min、熱処理温度保持時間：0分)を複合膜に行った。作製した複合磁性膜の構造と磁気特性を評価するために、XRD

改善前のプロセス

Fe-Co粒子の電気泳動堆積

Fe-Ptの電析



改善後のプロセス

Fe-Co粒子の電気泳動堆積

Fe-Ptの電析

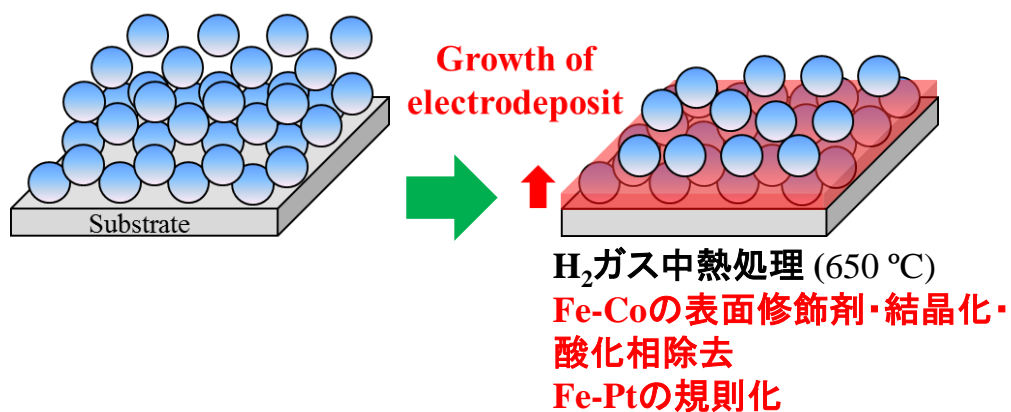


図 4-23 : 改善前のプロセスと改善後のプロセス

による結晶構造解析、STEMによる断面観察、EDXによる分析、VSMによる磁気特性計測を行った。

4-5-2 作製した複合磁性膜の評価

4-5-2-1 Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜

複合磁性膜の原材料である Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜の磁気特性および構造を示す。この特性は、複合膜に行った 650 °C の水素ガス中熱処理を行った Fe-Co ナノ粒子粉末と Fe-Pt 電析膜のものである。まず、Fe-Co ナノ粒子粉末の磁気特性と XRD パターンを図 4-24 に示す。飽和磁化は 224 emu/g, 保磁力は 80 Oe であり、この飽和磁化はバルク値の 240 emu/g に近い高い値であった。また、XRD パターンより Fe-Co の結晶構造である bcc 構造に由来するピークのみが観察され、酸化相に由来するピークは観察されなかった。したがって、Fe-Co ナノ粒子の表面の表面修飾剤および酸化相の除去、結晶性の改善が水素ガス中熱処理により果たされていると考えられる

次に、Fe-Pt 電析膜の磁気特性と XRD パターンを図 4-25 に示す。最大磁化が 720 emu/cc, 保磁力が 10 kOe であった。プロセス改善前の Fe-Pt 膜に比べ保磁力は減少したが、高保磁力を持つハード磁気特性であった。膜の最大磁化値は、プロセス改善前の膜に比べ増加したが、この水素ガス中熱処理後の膜においても多くのクラックが生じているため、L1₀ Fe-Pt のバルク値 1140 emu/cc[26]に比べ小さい値であった。また、XRD パターンより L1₀ 構造に由来するパターンが確認され、低温化、短時間化した熱処理条件においても Fe-Pt が規則化していることを確認した。最後に、Fe-Pt 電析膜断面の Z コントラスト画像と EDX

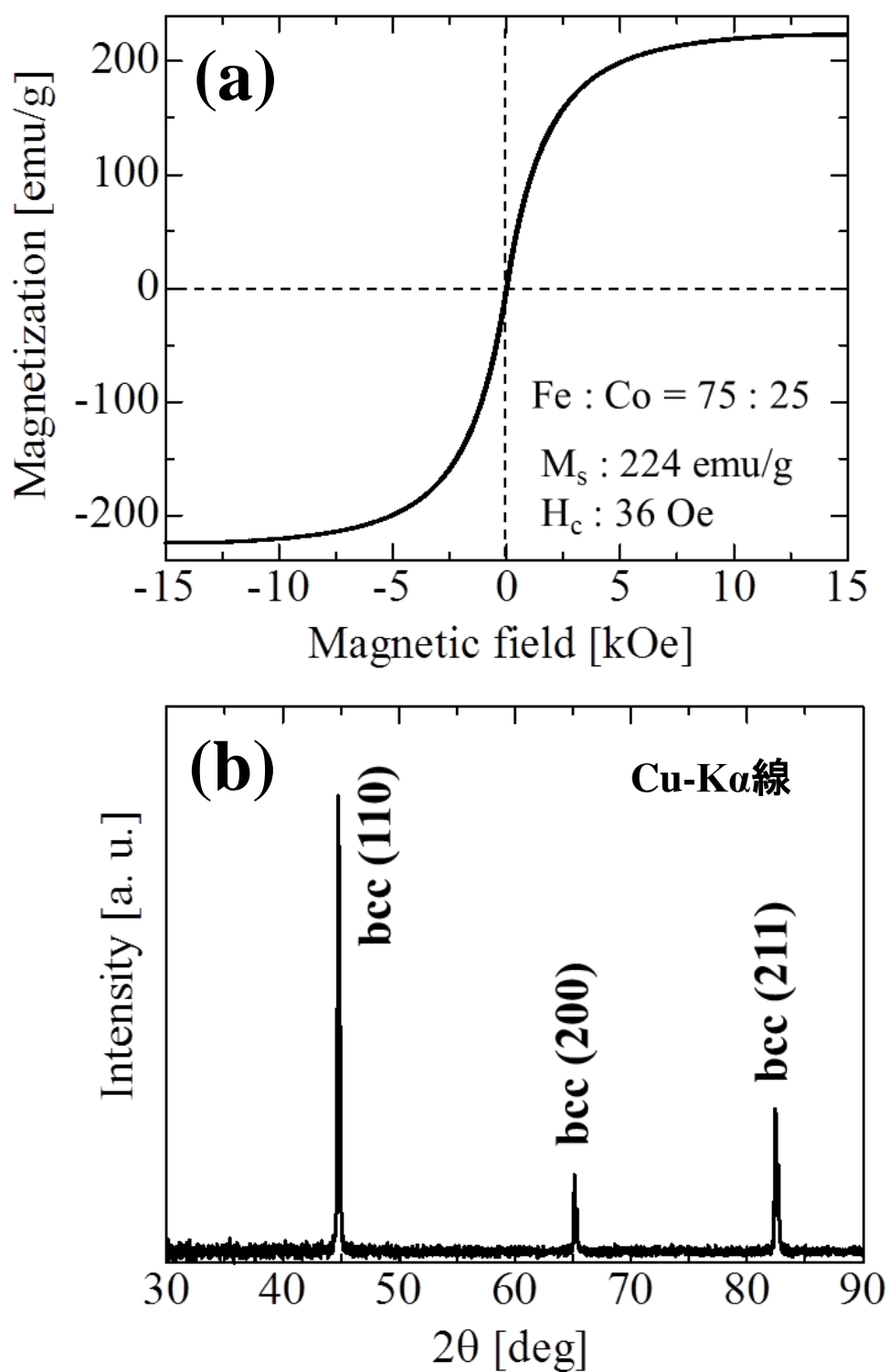


図 4-24 : 熱処理後の Fe-Co ナノ粒子の(a)M-H 曲線と(b)XRD パターン

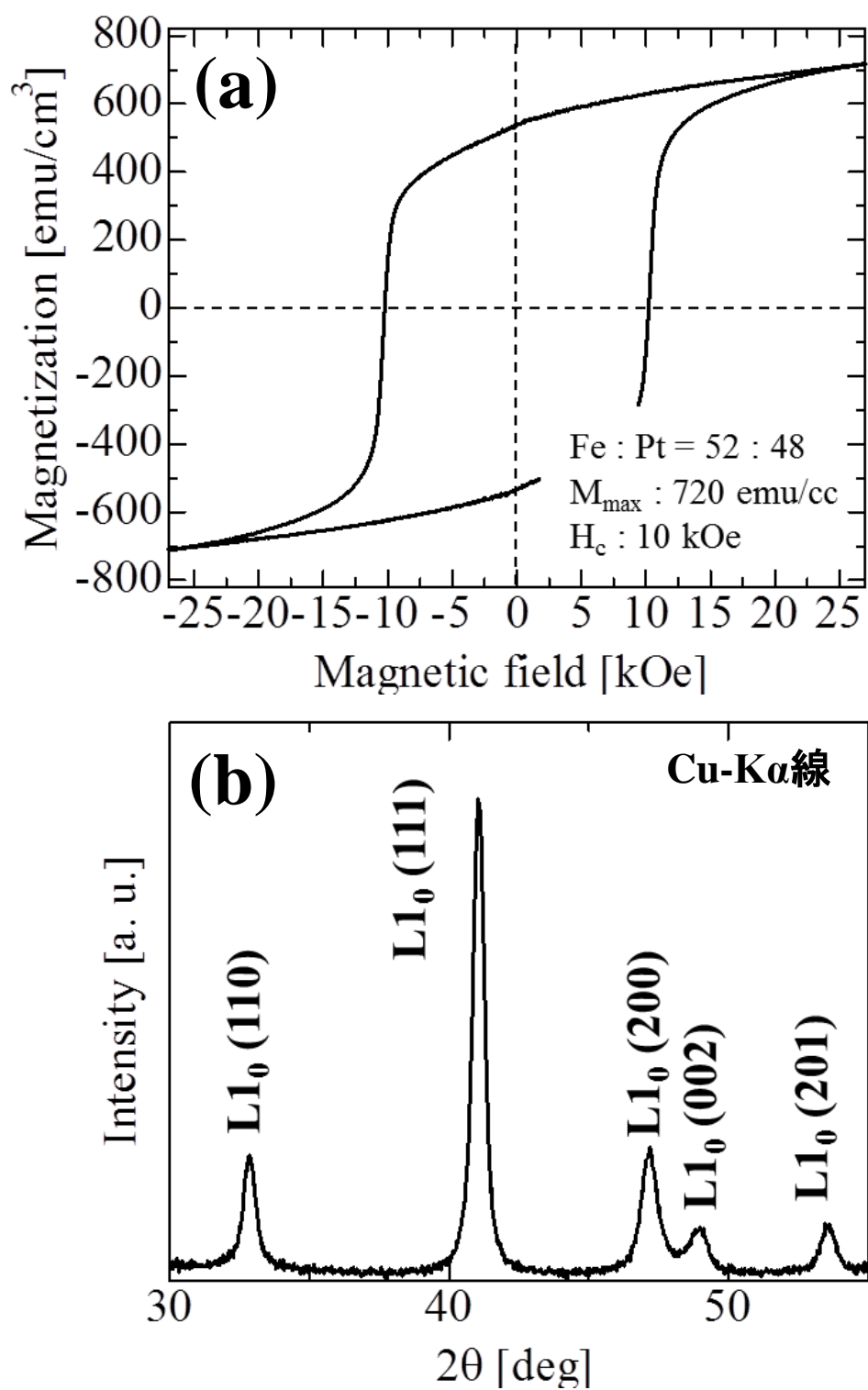


図 4-25 : 熱処理後の Fe-Pt 電析膜の(a)M-H 曲線と(b)XRD パターン

マッピング画像を図 4-26 に示し、EDX による点分析結果を図 4-27 に示す。プロセス改善前の Fe-Pt 膜と同様、Pt および Fe の EDX マッピングは膜上に概ね均一にマッピングされているが、Z コントラスト画像では白いコントラスト中に Fe の濃化している領域である小さな黒いコントラスト領域が分散し存在している様子が観察され、膜中の Fe と Pt の組成比に局所的な分布が生じている状態であった。

以上より、複合磁性膜の原材料として高飽和磁化の Fe-Co ナノ粒子と高保磁力の L1₀ Fe-Pt 電析膜が得られていることを確認した。

4-5-2-2 複合磁性膜の構造

熱処理後の複合磁性膜の XRD パターンを図 4-28 に示す。Fe-Co ナノ粒子の複合割合が 5 ~ 10 vol% と少ないため、膜の XRD パターンからは L1₀ Fe-Pt に由来するピークのみが観察された。また、Fe-Co ナノ粒子の複合割合が 10 vol% の膜では L1₀ 構造の(002)面のピーク強度が低下していることから、改善した熱処理条件においても Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt の相互拡散が生じていることが予測される。

XRD パターンから Fe-Co と L1₀ Fe-Pt からなる複合体の形成を明確に確認することができなかったため、本検討においても、Fe-Co と L1₀ Fe-Pt の複合構造の形成を確認することを目的に、Fe-Co ナノ粒子を 10 vol% 含んだ複合磁性膜の断面観察を行った。はじめに、熱処理前の複合膜断面の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像を図 4-29 に示す。熱処理前の膜では、プロセス改善前の複合膜と同様に、黒いコントラスト部が白いコントラスト中に内包されている様子が熱処理後の膜の Z コントラスト画像から観察された。この観察画像は、

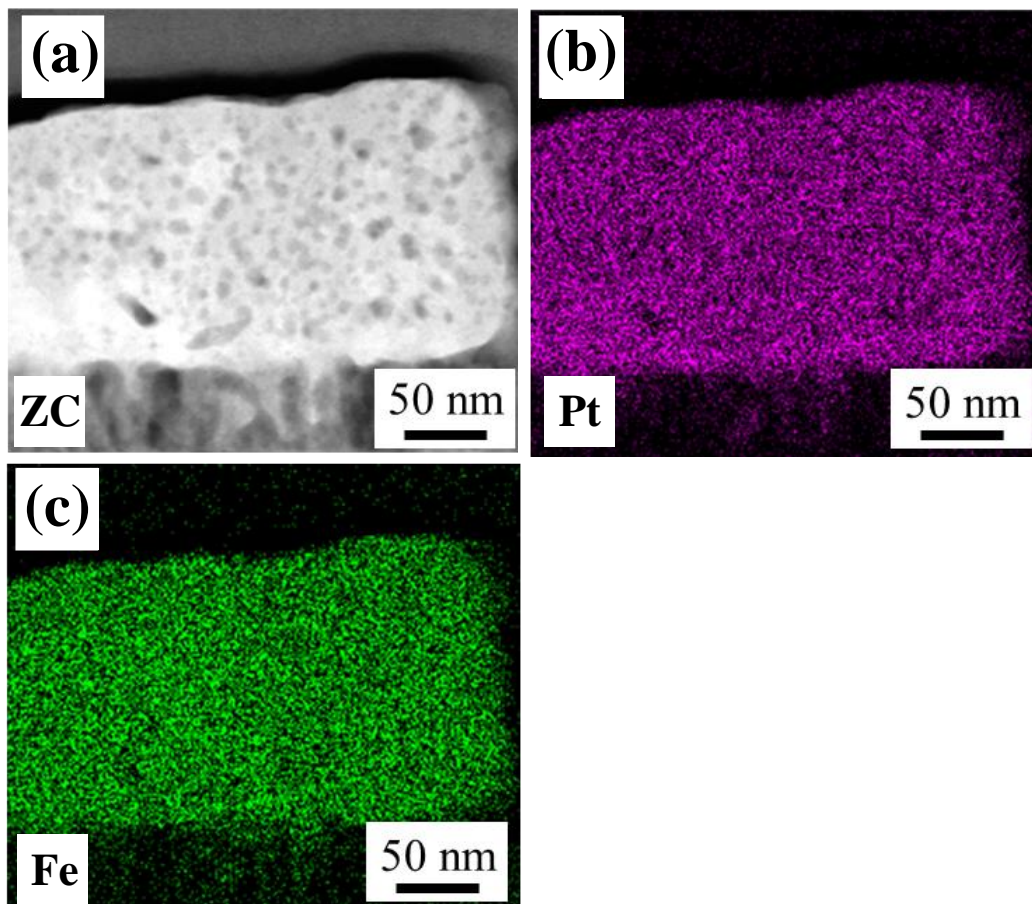
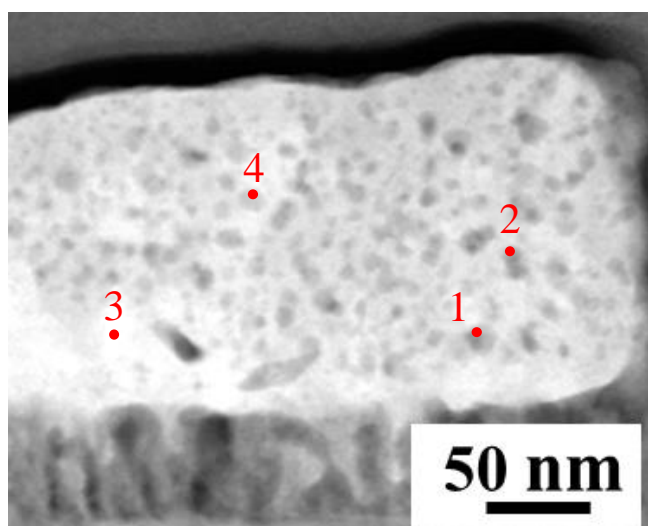


図 4-26 : 熱処理後の Fe-Pt 電析膜の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像;(b)Pt,(c)Fe



定量分析結果(at.%)

	Fe	Co	Pt
1:	63	0	37
2:	60	0	40
3:	48	0	52
4:	57	0	43

図 4-27 : 熱処理後の Fe-Pt 電析膜の点分析結果

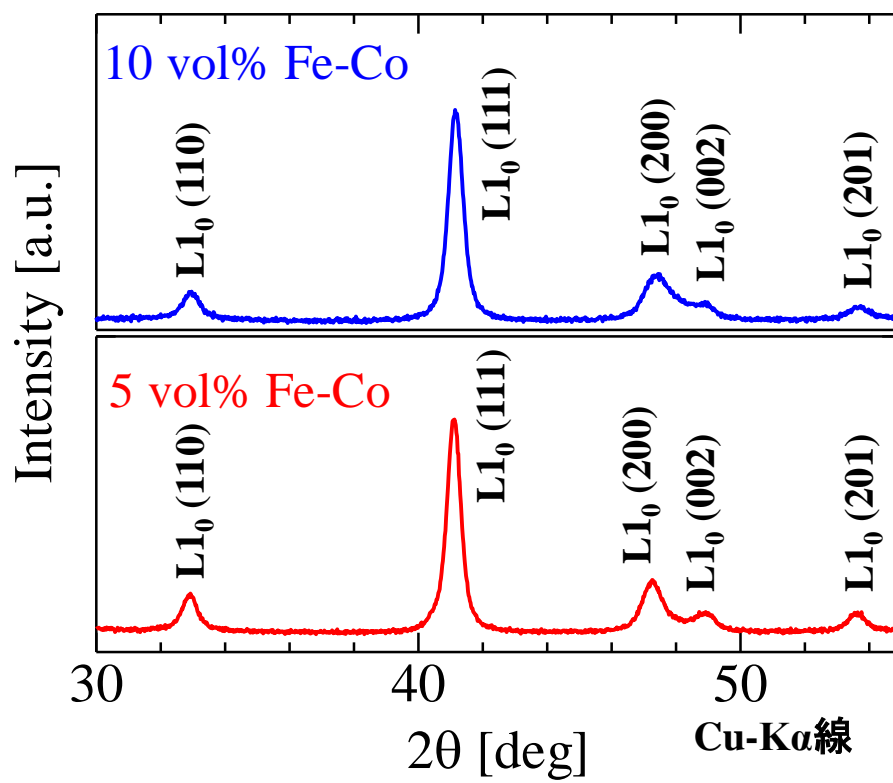


図 4-28 : 複合磁性膜の XRD パターン

Pt および Fe、Co の EDX マッピング画像ともよく一致するものであった。また、図 4-30 に示す EDX による点分析結果とも対応性がよく、観察画像中の白いコントラスト領域では Co が検出されず、黒いコントラスト領域では Co が強く検出された。よって、プロセス改善前の複合膜と同様に、観察画像中の白いコントラスト部が Fe-Pt、黒いコントラスト部が Fe-Co であり、プロセス改善後の膜においても Fe-Co ナノ粒子が Fe-Pt マトリックス中に内包された複合構造の形成を明確に確認することができた。

次に、熱処理後の複合膜の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像を図 4-31 に示す。熱処理後の膜では、小さな黒いコントラスト領域が分散した白いコントラスト中に大きな黒いコントラスト領域が内包されている様子が Z コントラスト画像から観察された。小さな黒いコントラスト領域が分散した白いコントラスト領域は、Pt の EDX マッピング画像とよく一致し Fe もマッピングされていることから Fe-Pt であり、白いコントラスト領域中に分散した小さな黒いコントラスト領域は、熱処理後の Fe-Pt 電析膜にも存在した Fe の濃化領域であると考えられる。一方、大きな黒いコントラスト領域はどの領域も Pt のマッピングが淡い領域あったが、Fe と Co がマッピングされる領域とマッピングされない領域が存在した。図 4-32 に示す EDX による点分析結果から、Fe と Co がマッピングされた黒いコントラスト領域は Co が濃化して存在する領域であることから、この黒いコントラスト領域は Fe-Co ナノ粒子に由来するものであると考えられる。そして、Fe と Co がマッピングされない観察画像中の黒いコントラスト領域は、Fe、Co および Pt が検出されない領域であることから複合膜作製時に形成した空隙であると考えられる。これらの分析結果より、改善したプロセスにおいても Fe-Co ナノ粒子が L1₀ Fe-Pt マトリックスからなる複合体

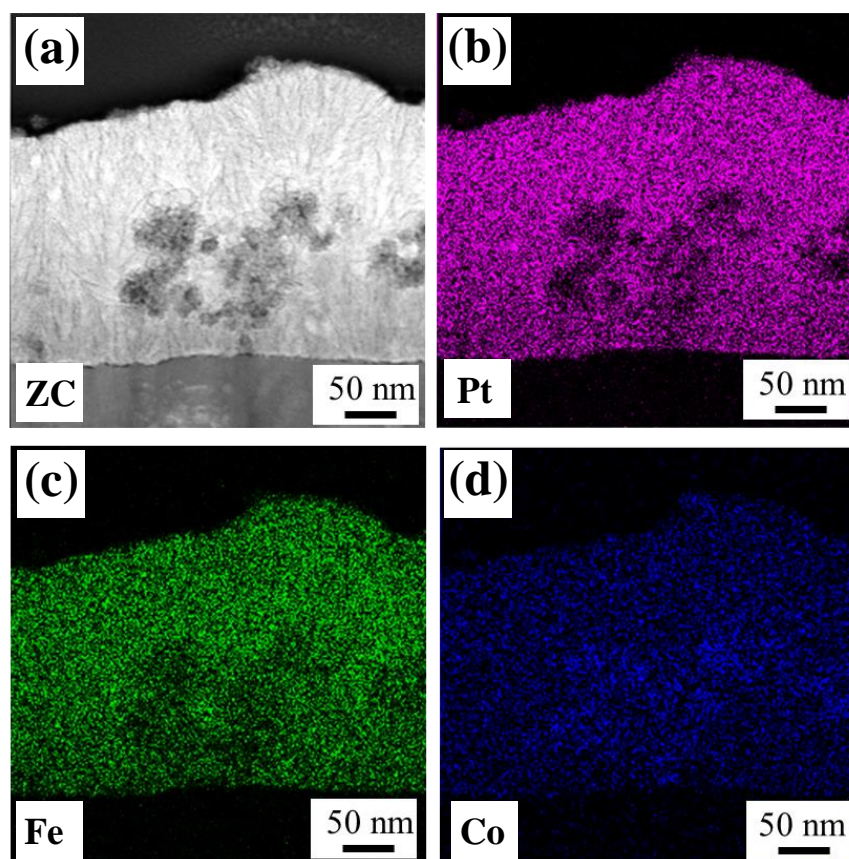


図 4-29 : 熱処理前の複合膜の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像;(b)Pt,(c)Fe,(d)Co

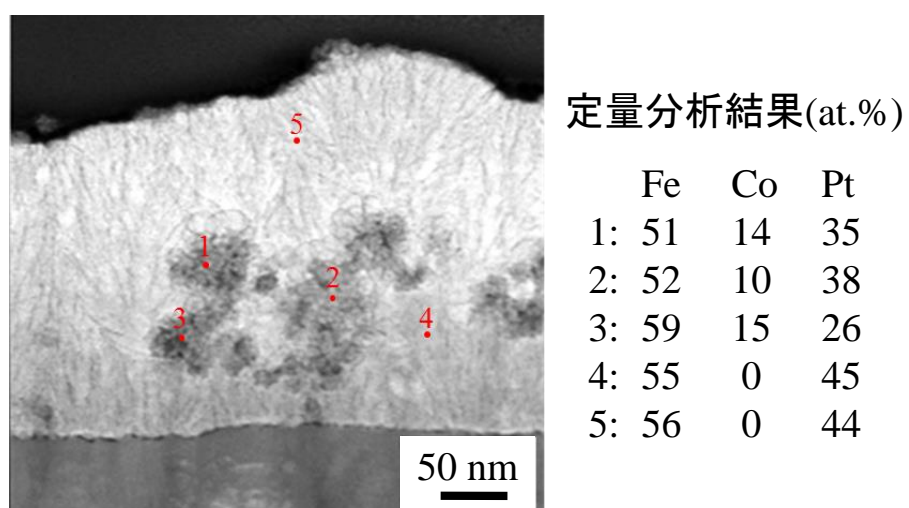


図 4-30 : 熱処理前の複合膜の点分析結果

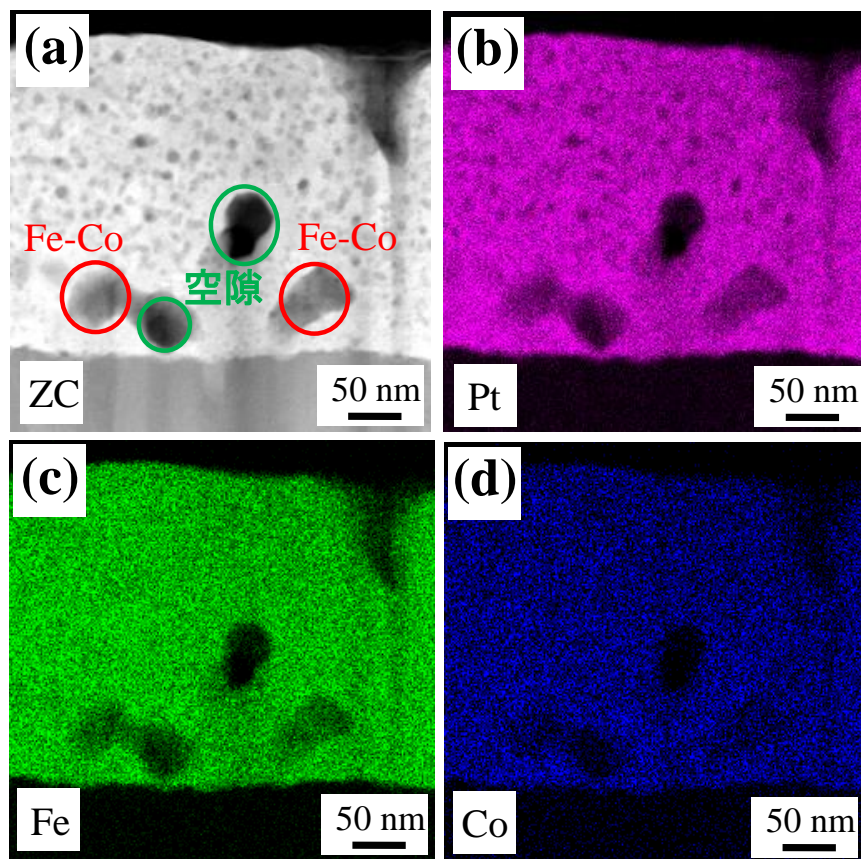
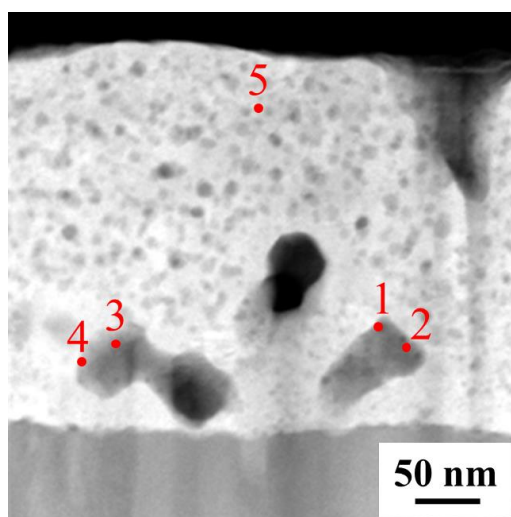


図 4-31 : 熱処理後の複合膜の Z コントラスト画像と EDX マッピング画像;(b)Pt,(c)Fe,(d)Co



定量分析結果(at.%)

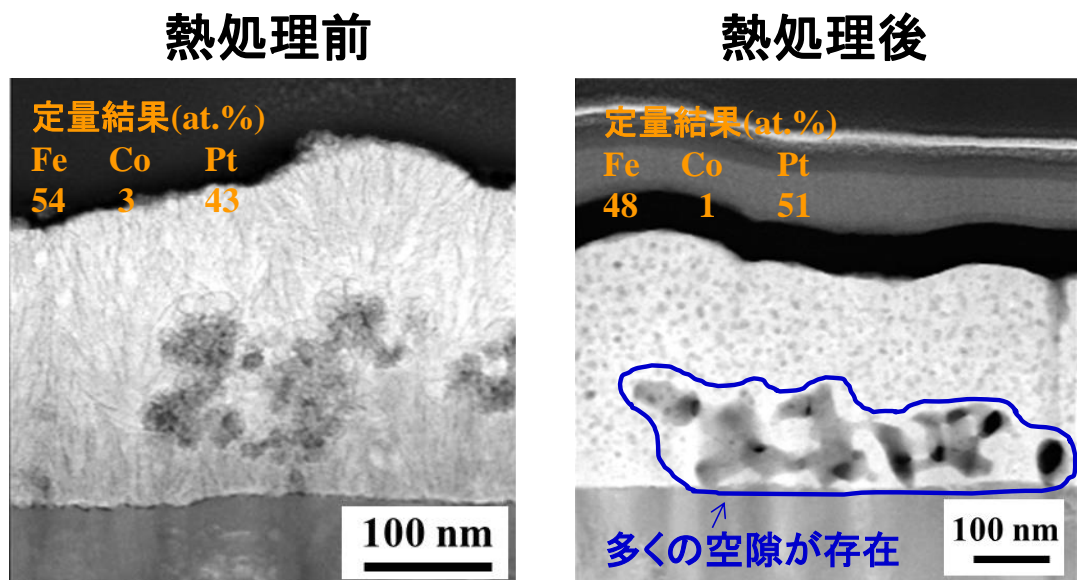
	Fe	Co	Pt
1:	47	5	48
2:	49	4	47
3:	49	4	47
4:	48	4	48
5:	50	1	49

図 4-32 : 熱処理後の複合膜の点分析結果

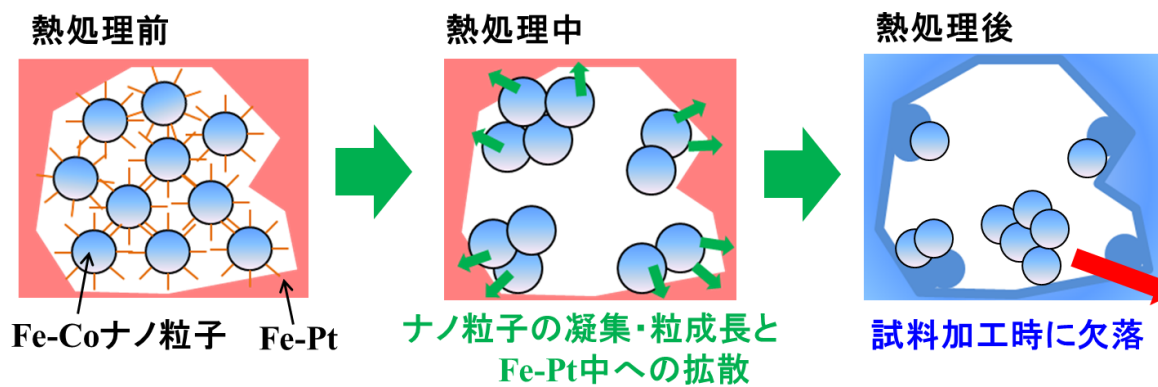
の形成が確認された。一方で、プロセス改善前の膜と同様に Z コントラスト画像と Fe、Co の EDX マッピング画像の対応性が悪いことから、熱処理中の Fe-Co と Fe-Pt の相互拡散はあまり改善されておらず (Fe,Co)Pt 相や (Fe,Co)₃Pt 相の形成も生じていると考えられる。また、改善したプロセスにより作製した熱処理後の複合膜では、膜中に上述したような空隙が多く観察された。熱処理前の複合膜には膜中に空隙がほとんど存在しないことや、図 4-33(a)に示すように熱処理後の複合膜の大きい空隙が存在する視野の定量分析結果において、特に Fe の定量値が熱処理前の膜に比べ減少していることから、熱処理後の膜中に空隙が形成される原因を図 4-33(b)に示すように考察した。熱処理前の膜では、Fe-Co ナノ粒子は表面修飾剤に修飾された状態で複合されている。熱処理中にこの表面修飾剤が除去されることによる膜中でのナノ粒子の凝集や粒成長が生じることや、Fe-Co の Fe-Pt 中への一部拡散が生じる過程で空隙が形成されることが考えられる。また、断面観察を行った試料は集束イオンビーム(FIB)加工により作製しているため、比較的大きな Fe-Co ナノ粒子の凝集体は試料加工時に欠落していることが予想される。この Fe-Co ナノ粒子の欠落により、熱処理後の膜の Fe の定量値が熱処理前の膜に比べ減少していると考えられる。このような空隙の形成原因を明らかにするためにも、より詳細な複合膜の分析が必要である。

4-5-2-3 複合磁性膜の磁気特性と磁気相互作用に関する考察

熱処理後の複合磁性膜の M-H 曲線と Fe-Co の複合割合と磁気特性の関係を図 4-34 と図 4-35 にそれぞれ示す。膜の最大磁化は、Fe-Co の複合割合の増加に伴い 720 emu/cc から 820 emu/cc へと増加した。そして、残留磁化も、530 emu/cc から 560 emu/cc へと増加した。また、膜の保磁力は Fe-Co の複合割合の増加に



(a) 空隙が多く形成されている領域の定量結果



(b) 空隙の形成過程

図 4-33 : 空隙の形成原因に関する考察

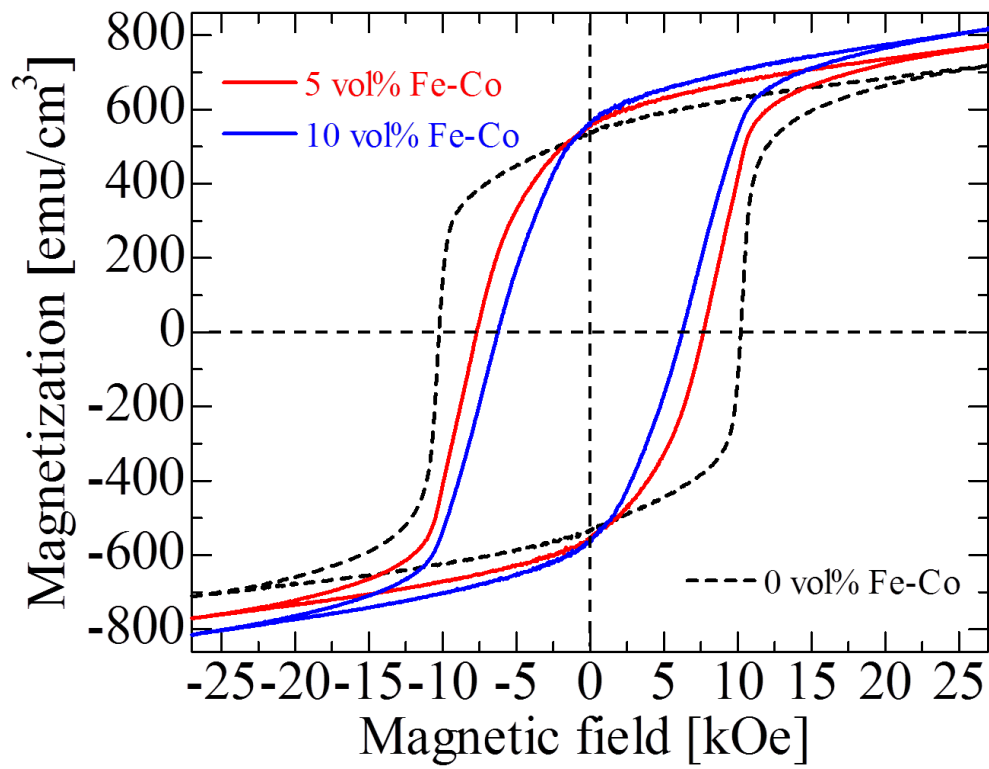


図 4-34：複合磁性膜の M-H 曲線

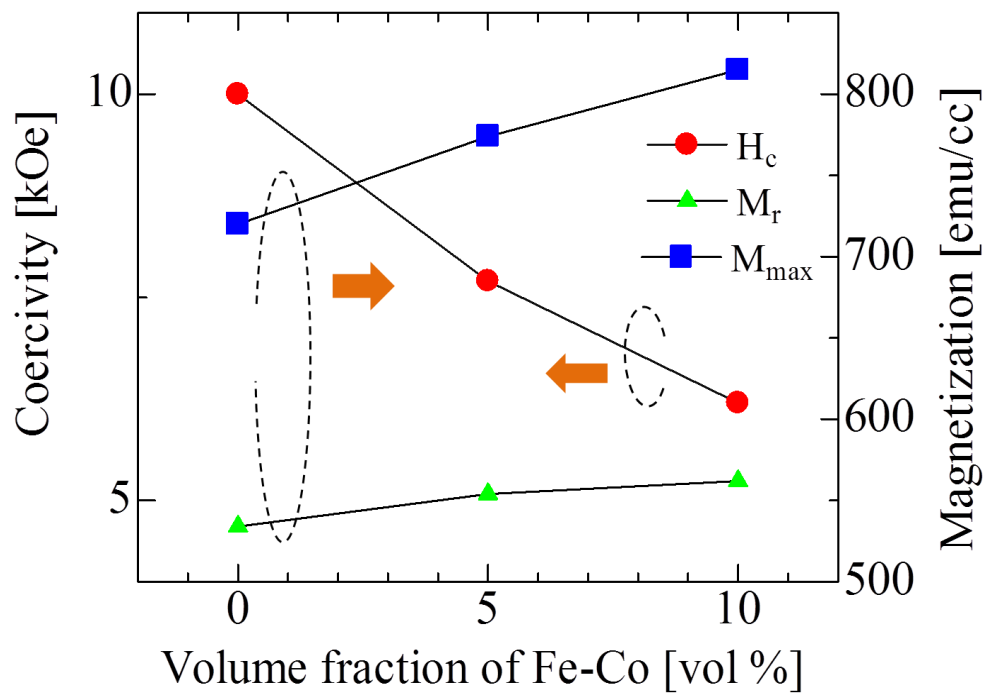


図 4-35：磁特性特の変化

伴い 10 kOe から 6.2 kOe へ減少した。このような Fe-Co の複合割合の増加に伴う磁気特性の変化は、作製プロセス改善前の膜と同傾向であった。しかしながら、プロセス改善後の複合膜の M-H 曲線は磁氣的に単相状の振舞いを示した。よって、膜の断面観察画像は比較的大きな Fe-Co の領域が存在する箇所であったが、プロセスの改善後の膜では Fe-Co ナノ粒子の大きな凝集が概ね改善され、緻密な複合構造が形成されていると考えられる。

改善したプロセスにより作製した複合膜は、磁氣的に単相状の M-H 曲線を示したことから、Fe-Co と Fe-Pt 間に磁氣的な相互作用が働いていると考えられる。このため、Fe-Co と Fe-Pt 間の磁氣的な相互作用の評価を δm プロット[27]を用いて行った。 δm プロットとは、図 4-36 の M-H 曲線上に示す直流減磁残留磁化: $M_d(H)$ 、初磁化磁残留磁化: $M_r(H)$ 、残留磁化: $M_r(\infty)$ を用いて下式で表されるものである。

$$\delta m = \frac{M_d(H) - M_r(\infty) + 2M_r(H)}{M_r(\infty)}$$

この δm が正のとき交換相互作用が支配的に働いていることを示し、 δm が負のとき静磁気相互作用が支配的に働いていることを示す。また、 δm が 0 であるとき磁氣的な相互作用が働いていない状態を示す。図 4-37 に示すように、複合膜の δm プロットは、膜の保磁力よりも小さい外部磁界では交換相互作用が支配的に働いていることを意味する正の値を示し、保磁力よりも大きい外部磁界では静磁気相互作用が支配的に働いていることを意味する負の値を示した。このような保磁力値の外部磁界付近で正から負の値へ変化する δm プロットの振舞いは、これまでに報告されるナノコンポジット磁石の δm プロットの振舞いと同様の傾向である[28-31]。この結果より、複合膜中の Fe-Co と L1₀ Fe-Pt の粒間に交換相互作用が働いていることが確認された。一方で、本検討で作製した

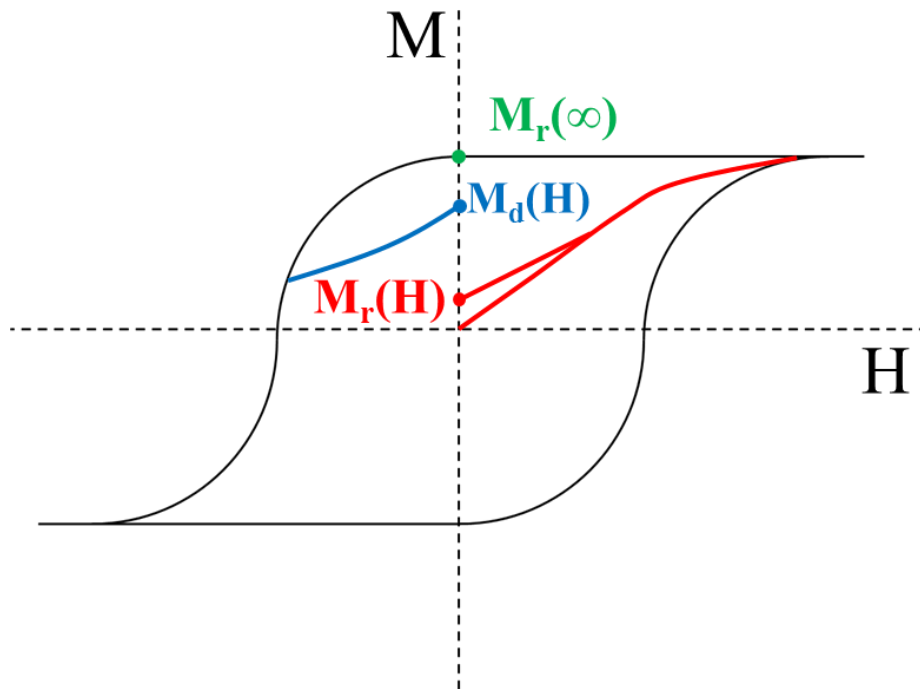


図 4-36：直流減磁残留磁化: $M_d(H)$, 初磁化磁残留磁化: $M_r(H)$, 残留磁化: $M_r(\infty)$ の定義

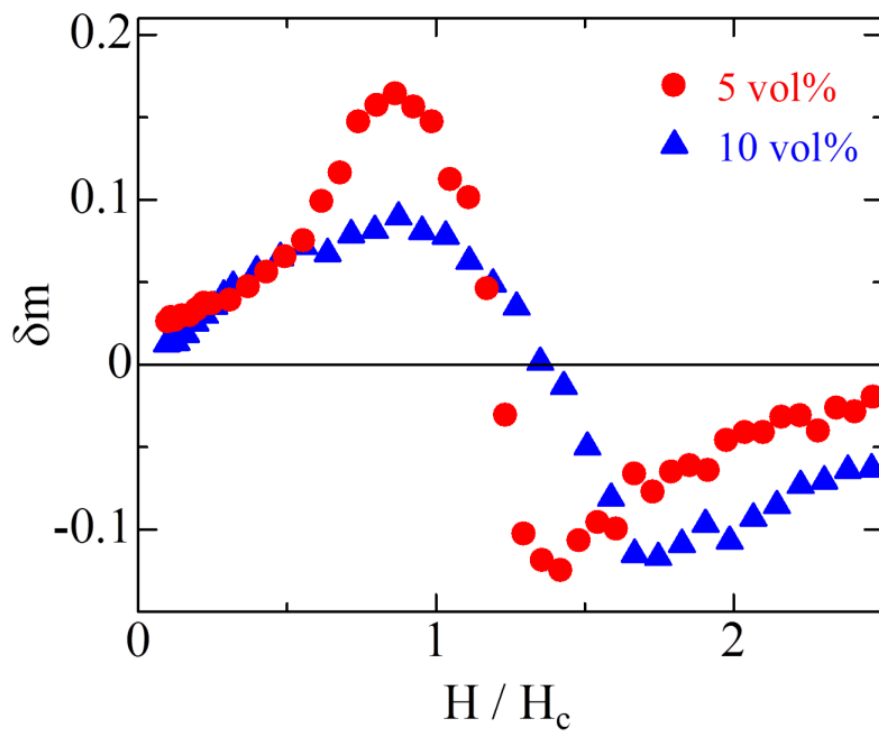


図 4-37：複合磁性膜の δm プロット

複合膜の $(BH)_{\max}$ は図 4-38 に示すように、Fe-Co の複合割合の増加に伴い減少しており、また表 4-1 に示した等方性ナノコンポジット磁石の値と比べても小さいものであった。このため、新規手法をナノコンポジット磁石形成手法として応用するためには、膜中の空隙の改善、Fe-Co ナノ粒子の凝集のさらなる改善、熱処理条件の改善、Fe-Pt 電析条件の改善などの複合膜の磁気特性改善に向けた更なる検討が必要である。

4-6 まとめ

本章では、電気泳動堆積法と電析法の組み合わせ手法をナノコンポジット磁石形成へ応用を図るための検討を目的とし、Au ナノ粒子(平均粒径:10 nm)と Co 電析膜による金属ナノ粒子を用いた複合磁性膜の作製に関する初期検討と、Fe-Co ナノ粒子(平均粒径:15 nm)と Fe-Pt 電析膜を用いた金属磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の作製と、その膜の複合構造と磁気特性の評価を行った。Au ナノ粒子を用いた複合磁性膜の検討により、表面修飾技術を応用することで金属ナノ粒子の電気泳動堆積が可能となり、金属ナノ粒子を用いた複合膜が新規手法により形成可能であることが明らかとなった。Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜を用いた金属磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の形成に関する検討では、構造分析から目的としたソフト磁性体である Fe-Co ナノ粒子とハード磁性体である $L1_0$ Fe-Pt マトリックスからなる複合構造の形成を確認した。作製プロセス改善後の膜では、Fe-Co ナノ粒子と $L1_0$ Fe-Pt の緻密な複合構造の形成が実現され、その M-H 曲線は磁氣的に単相状の形状を示した。また、その膜の δm プロットはこれまでに報告されるナノコンポジット磁石のものと同様の振舞いを示し、Fe-Co ナノ粒子と $L1_0$ Fe-Pt の粒間に交換相互作用が働いている

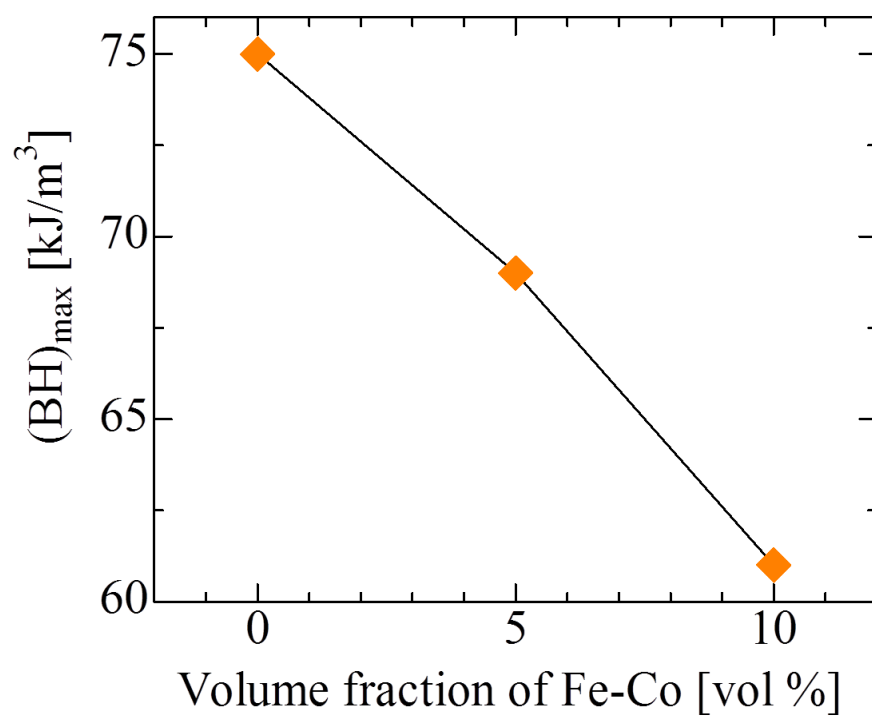


図 4-38 : $(BH)_{\max}$ の変化

ことが明らかとなった。

一方で、膜の熱処理中の Fe-Co と Fe-Pt の相互拡散による (Fe,Co)Pt 相や (Fe,Co)₃Pt 相の形成が予想されることから熱処理条件の検討や、膜の磁気特性改善に向けた更なる形成プロセスの改善が必要である。

参考文献

- [1] E. F. Kneller and R. Hawing : *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 3588 (1991).
- [2] R. Skomski and J. M. D. Coey : *Phys. Rev. B*, **48**, 15812 (1993).
- [3] H. Fukunaga, J. Kuma and Y. Kanai : *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 3235 (1999).
- [4] H. Fukunaga, M. Ikeda, A. Inuzuka : *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2581 (2007).
- [5] J. S. Jiang and S. D. Bader : *J. Phys.: Condens. Matter*, **26**, 064214 (2014).
- [6] S. Hirosawa : *Trans. Magn. Soc. Jpn.* , **4**, 101 (2004).
- [7] 広沢 哲 : 日本金属学会誌, **76**, 81 (2012).
- [8] K. Yajima, H. Nakamura, O. Kohmoto and T. Yoneyama : *J. Appl. Phys.*, **64**, 5528 (1988).
- [9] A. Manaf, R. A. Buckly and H. A. Davies : *J. Magn. Magn. Mater.*, **128**, 302 (1993).
- [10] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern and H. Kronmuller : *J. Appl. Phys.*, **80**, 1667 (1996).
- [11] D. Lee, J. S. Hilton, S. Liu, Y. Zhang, G. C. Hadjipanayis and C. H. Chen : *IEEE Trans. Magn.*, **39**, 2947 (2003).
- [12] D. Lee, S. Bauser, A. Higgins, C. Chen, S. Liu, M. Q. Huang, Y. G. Peng and D. E. Laughlin : *J. Appl. Phys.*, **99**, 08B516 (2006).
- [13] W. B. Cui, Y. K. Takahashi and K. Hono : *Adv. Mater.*, **24**, 6530 (2012).
- [14] D. Goll, H. Kronmuller : *Naturwissenschaften*, **87**, 423 (2000).
- [15] T. Yoneyama, T. Yamamoto and T. Hidaka : *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 3197 (1995).
- [16] J. Zhang, S. Zhang, H. Zhang, B. Shen and B. Li : *J. Appl. Phys.*, **89**, 2857 (2001).
- [17] V. Neu, S. Sawatzki, M. Kopte, Ch. Mickel and L. Schultz : *IEEE Trans. Magn.*, **48**, 3599 (2012).

- [18] S. K. Chen, J. L. Tsai and T. S. Chin : *J. Appl. Phys.*, **79**, 5964 (1996).
- [19] 真島和彦, 井藤幹夫, 梅本卓史, 勝山 茂, 永井 宏 : 粉体および粉末冶金, **43**, 629 (1996).
- [20] J. Zhang, Y. K. Takahashi, R. Gopalan and K. Hono : *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 122509 (2005).
- [21] H. Kato, H. Kubota, K. Koyama, T. Miyazaki : *J. Alloy. Compd*, **408-412**, 1368 (2006).
- [22] H. Zheng, J. Li, J. P. Liu, Z. L. Wang and S. Sun : *Nature*, **420**, 395 (2002).
- [23] N. Sakuma, T. Ohshima, T. Shoji, Y. Suzuki, R. Sato, A. Wachi, A. Kato, Y. Kawai, A. Manabe and T. Teranishi : *ACS Nano.*, **5**, 2806 (2011).
- [24] J. P. Liu, C. P. Luo, Y. Liu and D. J. Sellmyer : *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 483 (1998).
- [25] T. Ogawa, H. Takano, H. Kura and M. Takahashi : *J. Appl. Phys.*, **111**, 07B533 (2012).
- [26] O. Gutfleisch, J. Lyubina, K. H. Muller, L. Schultz : *Adv. Eng. Mater.*, **7**, 208 (2005).
- [27] E. P. Wohlfarth : *J. Appl. Phys.*, **29**, 595 (1958).
- [28] Z. B. Li, M. Zhang, B. G. Shen and J. R. Sun : *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 102405 (2013).
- [29] C. Rong, V. Nandwana, N. Poudyal, Y. Li, J. P. Liu, Y. Ding and Z. L. Wang : *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 712 (2007).
- [30] Y. Hou, S. Sun, C. Rong and J. P. Liu : *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 153117 (2007).
- [31] I. Panagiotopoulos, L. Withanawasam, G. C. Hadjipanayis : *J. Magn. Magn. Mater.*, **152**, 353 (1996).

第 5 章 結論

5-1 本論文の結論

本研究は、ナノ粒子の応用により複合構造が 3 次元的に制御された新規機能性ナノコンポジット材料の開発を目指すものであり、本論文では、ナノ粒子を利用したナノ構造複合材料の新規形成手法を提案すると共に、磁氣的機能性に着目し、磁性ナノ粒子を用いたナノ構造複合材料の作製に関する検討と、その構造と磁気特性およびその材料に働く磁気相互作用の評価を行った。以下に本論文で得られた結果をまとめる。

第 2 章では、ナノ粒子を用いたナノ構造複合材料の新規形成手法として電気化学的手法に着目し、粒子が分散した懸濁液中から粒子の堆積を行う電気泳動堆積法と、溶液中から金属イオンを析出させる電析法を組み合わせた手法を提案した。また、単分散 SiO_2 ナノ粒子(500 nm)と Co 電析膜を用いた検討において、 SiO_2 ナノ粒子の堆積構造を Co 中に内包した複合膜の形成を確認し、新規形成手法の有用性が実験的に実証した。

第 3 章では、新規手法を磁気機能性ナノ複合材料形成に応用するための初期的な検討として、磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜に働く磁気相互作用の影響を評価することを目的に、Co フェライトナノ粒子(10 ~ 40 nm)と Co 電析膜を用いた酸化物磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の形成を行った。膜の観察画像より、Co フェライトナノ粒子の粒間の空隙中に Co が析出したグラニュー構造のような複合構造が観察され、新規手法による酸化物磁性ナノ粒

子と磁性金属からなる複合膜の形成を確認した。また、その複合構造は、Co フェライトナノ粒子と Co の粒間に静磁気相互作用が働き、膜の M-H 曲線が磁氣的に単相状の形状を示すような緻密な構造であることが明らかとなった。

第 4 章では、新規手法を磁気機能性複合材料の 1 つであるナノコンポジット磁石作製手法への応用を目指した検討を行った。Au ナノ粒子(平均粒径:10 nm)と Co 電析膜を用いた新規手法による金属ナノ粒子を用いた複合膜形成に関する初期検討では、表面修飾技術を応用することで金属ナノ粒子の電気泳動堆積が可能となり、金属ナノ粒子を用いた複合膜が新規手法により形成可能であることが明らかとなった。Fe-Co ナノ粒子と Fe-Pt 電析膜を用いた検討では、膜の観察画像から Fe-Co ナノ粒子と L1₀ Fe-Pt マトリックスからなる複合構造が観察され、新規手法による金属磁性ナノ粒子と磁性金属からなる複合膜の形成を確認した。また、磁氣的に単相状の形状の M-H 曲線を示す緻密な複合構造を持つ複合膜が形成可能であり、その膜では Fe-Co ナノ粒子と L1₀ Fe-Pt の粒間に交換相互作用が働いていることが明らかとなった。

以上本論文では、本研究で提案したナノ構造複合材料の新規形成手法の有用性が実験的に実証された。また、新規手法により形成した酸化物・金属材料からなる複合磁性材料において、緻密な複合構造の実現による磁気相互作用(静磁気相互作用・交換相互作用)の働きを明確にした。このような形成手法は、急冷法やスパッタ法などの従来の手法では実現できなかった磁性材料の新規開発に大きく貢献するものであると考えられる。

5-2 今後の課題

本論文では、本研究で提案した新規手法である電気泳動堆積法と電析法の組

み合わせ手法が、特に磁気機能性複合材料の形成手法として高い有用性があることが示された。しかしながら、本研究で最終的に目的としているような複合構造が3次元的に制御された複合材料の形成には至っていない、磁気機能性複合材料であるナノコンポジット磁石作製手法への応用を目指した検討においても、優れた磁気特性を発現するまでに至っていない。このため、新規手法により優れた機能性を持つ複合材料を実現するためには更なる検討を行う必要がある。

複合材料の複合構造制御には、テンプレートとして用いるための規則的に堆積したナノ粒子堆積膜の形成が必要となる。本論文で作製した単分散 SiO_2 ナノ粒子(500 nm)を用い複合膜では規則的な複合構造が観察されたが、粒径分散が十分に抑えられたナノ粒子ではなかったため、その構造が大きく乱れる領域も存在していた。また、その他の複合膜では、利用したナノ粒子の粒径分散が大きいことや、粒径が小さい(10 ~ 40 nm)ため凝集の影響を大きく受けることなどの要因により、膜中にナノ粒子が偏在した領域が形成され、ナノ粒子が電析膜中にナノスケールで均一に分散した構造は実現されていなかった。このため、より粒径分散が小さいナノ粒子を用いたナノ粒子堆積膜形成にする検討が必要である。そして、数 nm ~ 数 10 nm オーダーの粒径の小さい単分散ナノ粒子を用いる場合には、複合膜形成プロセスをすべて液中で行うことや表面修飾技術を応用するなど、ナノ粒子の凝集を抑制するような形成プロセスの改善が必要であると考えられる。

ナノコンポジット磁石の形成を目指した Fe-Co ナノ粒子と L1_0 Fe-Pt からなる複合膜では、上述した複合構造の制御に加え、熱処理時の相互拡散の改善や Fe-Pt 電析膜の成膜条件を改善することなどで磁気特性の改善につながると考

えられる。Fe-Pt などのハード磁性体は、その磁気特性を発現するために高温の熱処理プロセスを伴う材料が多い。このため、ソフト磁性体やハード磁性体からなるナノコンポジット磁石においても、高温の熱処理プロセスが必要である場合が多く、形成した複合構造を維持するためにも複合材料中の相互拡散を極力防ぐような熱処理条件に関する検討が必要である。そして、近年ではソフト磁性体とハード磁性体の間に非磁性相を形成し交換相互作用の働きを弱めることで、ナノコンポジット磁石の磁気特性が改善されることが報告されている。このことから、磁性ナノ粒子の表面に熱処理時の原子拡散を防ぐ SiO₂ などの非磁性相を形成したコア/シェルナノ粒子を用いることも複合膜中の相互拡散を防ぐ方法として有用であると考えられる。また、複合膜の磁気特性の改善には Fe-Pt 電析膜の特性改善も重要である。本論文の Fe-Pt 電析膜は、多くのクラックが存在するなどの要因により磁化が小さく、(BH)_{max} も相互作用のない等方性 Fe-Pt の理論値である 120 kJ/m³ に比べても小さい値であった。このため、電析浴の条件や電流密度などの電析条件を検討することで、Fe-Pt 電析膜の磁化値を改善し、(BH)_{max} を向上する必要がある。

さらに、これらの検討で得られた知見をもとに、様々なナノ粒子と電析材料を用いた複合体の形成に発展させることで、ナノコンポジット磁石以外の磁気機能性複合材料、光学機能性複合材料など様々な機能性複合材料の形成が新規手法により可能になることも期待される。

謝辞

本論文は筆者が東北大学工学部在学中から東北大学大学院工学研究科前期課程および後期課程在学中の6年間にわたり、一貫して東北大学電気通信研究所石山和志教授の御指導の下で行ってきたものであります。研究の機会を与えてくださるとともに懇切丁寧かつ適切な御指導と御教示を賜りましたことを、本論文をまとめるに際し、石山和志教授に心からの敬意と深い感謝の意を表します。

さらに、本論文をまとめるにあたり、様々な有意義なる御助言と懇切丁寧な御指導を賜りました、東北大学電気通信研究所村岡裕明教授、東北大学大学院工学研究科齊藤伸教授、に心より感謝いたします。

在学中、常日頃から一貫して懇切丁寧な御助言および御指導を賜りました東北大学電気通信研究所栢修一郎准教授、東北大学電気通信研究所金性勲助教(現圓光大学助教)に心より感謝いたします。

有益な御助言のもと、実験にご協力をいただきました東北大学電気通信研究所我妻成人技官(現定年退職)に心より感謝いたします。

東北大学大学院工学研究科小川智之助教、東北大学大学院工学研究科藏裕博士研究員(現デンソー)には、Fe-Coナノ粒子の合成法をご指導頂くと共に、ナノ粒子合成実験時には実験設備をお貸し頂き心よりお礼申し上げます。

長崎大学院工学研究科工学研究科福永博俊教授、長崎大学院工学研究科工学研究科中野正基教授、長崎大学院工学研究科工学研究科柳井武志助教には、Fe-Pt電析膜の成膜条件に関するご助言を頂くと共に、作製した複合材料の磁気特性に関するご助言とご討論を頂き心よりお礼申し上げます。

TEM および STEM 観察実験にご協力とご助言を頂いた東北大学金属材料研究所長迫実助手、東北大学工学研究科宮崎孝道技官、東北大学工学研究科小林恒誠技官、東北大学金属材料研究所伊藤俊技官、東北大学金属材料研究所早坂浩二研究員には心より感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたりまして、石山・栢研究室の皆様には日頃から多くのご協力とご激励を頂きました。ここに、あらためて感謝の意を述べたいと思います。

本研究の一部は、日本学術振興会特別研究員(DC2) に採用された期間、特別研究奨励費(26-7528)の助成を受けたものであり、関係者各位に感謝いたします。

本研究の一部は、文部科学省受託研究事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施されたものであり、関係者各位に感謝いたします。

最後に、筆者の進学を快くご承諾くださり、筆者を経済的・精神的に支えてくださった家族に感謝いたします。

本研究に関する学術論文および学会発表一覧

学術論文

1. **Y. Hayashi**, S. Hashi, K. Ishiyama, “Magnetic Properties of Nanostructured Film Composed of Co-ferrite Nanoparticles and Metal Co Prepared by Combination of Electrophoretic Deposition and Electroplating”, IEEE Trans. Magn. **48**, 3170 (2012). (第2章、第3章)
2. **Y. Hayashi**, S. Hashi, H. Kura, T. Yanai, T. Ogawa, K. Ishiyama, M. Nakano, H. Fukunaga, “Electrochemical fabrication of nanocomposite films containing magnetic metal nanoparticles”, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 075201(2015). (第4章)

国際学会発表

1. S. Hashi, **Y. Hayashi**, K. Ishiyama, “Magnetic properties of Co-ferrite particulate films prepared by electrophoretic deposition”, IEEE International Magnetism Conference 2011, Taipei, EW-13 (2011).
2. **Y. Hayashi**, S. Hashi, K. Ishiyama, “Magnetic Properties of Nanocomposite Film Composed of Co-ferrite Nanoparticles and Metal Co Prepared by Combination of Electrophoretic Deposition and Electroplating”, IEEE International Magnetism Conference 2012, Vancouver, BQ-14 (2012).
3. **Y. Hayashi**, W. Goto, S. Hashi, K. Ishiyama, “Nanostructure of Composite Film Embedded Co-ferrite Nanoparticles Prepared by Combination of EPD and Electroplating”, 58th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials

2013, Denver, DV-12 (2013).

4. **Y. Hayashi**, S. Hashi, T. Yanai, K. Ishiyama, M. Nakano, H. Fukunaga, “Magnetic Properties of Composite Film Composed of Soft Magnetic Nanoparticles and L1₀FePt Film” IEEE International Magnetism Conference 2014, Dresden, CF-08 (2014)
5. **Y. Hayashi**, S. Hashi, T. Yanai, K. Ishiyama, M. Nakano, H. Fukunaga, “Study of post annealing conditions for having high coercivity of electroplated FePt thin film on molybdenum underlayer”, 59th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials 2014, Honolulu, AV-11 (2014).
6. **Y. Hayashi**, S. Hashi, H. Kura, T. Yanai, T. Ogawa, K. Ishiyama, M. Nakano, H. Fukunaga, “Fabrication and magnetic properties of composite film utilizing metal magnetic nanoparticles by electrochemical method”, 59th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials 2014, Honolulu, FR-15 (2014).
7. **Y. Hayashi**, S. Hashi, H. Kura, T. Yanai, T. Ogawa, K. Ishiyama, M. Nakano, H. Fukunaga, “Fe-Pt / Fe-Co Nanocomposite Films Fabricated by Electrochemical Method”, 20th International Conference on Magnetism, Barcelona, TU.H-P38 (2015).

国内学会発表

1. **林 禎彰**, 栢 修一郎, 石山 和志, “磁性ナノ粒子を用いた複合磁性薄膜の構造”, 平成 25 年 電気学会全国大会, 名古屋大学, 2-153 (2013).
2. **林 禎彰**, 栢 修一郎, 石山 和志, “金属ナノ粒子を用いた複合磁性薄膜作製に関する検討” 第 37 回日本磁気学会学術講演会, 北海道大学, 6aD-4

(2013).

3. 林 禎彰, 横井 甫, 栢 修一郎, 藏 裕彰, 柳井 武志, 小川 智之, 石山 和志, 中野 正基, 福永 博俊, “FeCo ナノ粒子と FePt 電析膜の複合薄膜作製に関する検討”, 第 38 回 日本磁気学会学術講演会, 慶應義塾大学, 2pE-13 (2014).

その他（研究会、シンポジウム等）

1. 林 禎彰, 栢 修一郎, 石山 和志, “電気泳動堆積法と電析法の組み合わせによるフェライトナノ粒子を内包した複合磁性薄膜の作製”, 東北大学電気通信研究所・早稲田大学ナノ理工学研究機構 共同プロジェクト S 第 2 回 研究会, 早稲田大学, (2012).
2. 林 禎彰, 栢 修一郎, 金 性勲, 石山 和志, “電気泳動堆積法と電析法の組み合わせによる Co フェライトナノ粒子を内包した複合磁性薄膜の作製”, 電気学会マグネティックス研究会, サン・リフレ函館, MAG-12-07 (2012).
3. Y. Hayashi, S. Hashi, K. Ishiyama, “Study on Fabrication of Nanostructured Magnetic Film Prepared by Combination of Electrophoretic Deposition and Electroplating” 7th East Asian Consortium on Biomedical Engineering, Taipei, (2013).
4. 林 禎彰, 栢 修一郎, 石山 和志, “磁性ナノ粒子を内包する磁性複合薄膜の作製”, 平成 25 年度 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会, 東北大学電気通信研究所, (2013).
5. 林 禎彰, 栢 修一郎, 石山 和志, “電気化学的手法によるナノ粒子複合材料の試作”, 東北大学電気通信研究所・早稲田大学ナノ理工学研究機構 共

同プロジェクト S 研究会, 東北大学電気通信研究所, (2014).

6. 林 禎彰, 栢 修一郎, 石山 和志, “金属磁性ナノ粒子を内包する磁性複合薄膜の作製”, 平成 26 年度 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会, 東北大学電気通信研究所, (2014).

受賞

1. 電気学会マグネティックス技術委員会研究奨励賞, 電気学会全国大, (2013).
2. Oral Presentation Award, 7th East Asian Consortium on Biomedical Engineering, (2013).